THEODOR BECK

Die elektrochemische Reduktion nitrierter Rhodanbenzole

Elektrochemische Reduktion nitrierter Rhodanbenzole

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VON

THEODOR BECK

AUS BASEL

ACAD. UNIV. BAT. BIBL.

BASEL

BUCHDRUCKEREI FROBENIUS A.-G.

1911

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. F. Fichter und H. Rupe.

Basel, den 14. November 1911.

John Meier, *Dekan.*

MEINEM LIEBEN VATER

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546713_0174

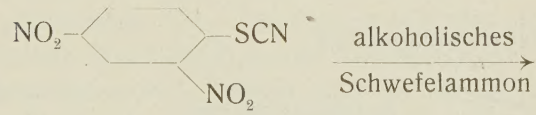
Theoretischer Teil.

Einleitung.

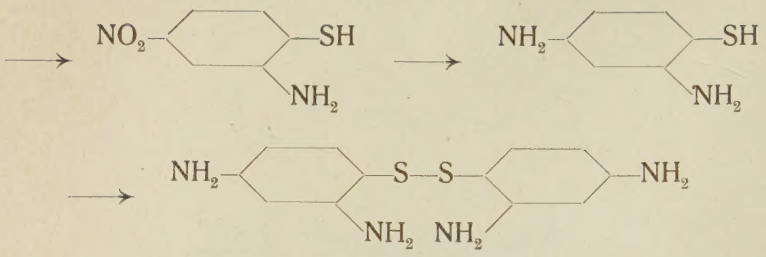
In seiner Arbeit über „Die Reduktionsprodukte des 2,4-Dinitrorhodanbenzols“ untersuchte *H. Müller*[1]) die Reduktion des Dinitrorhodanbenzols auf rein chemischem Wege, und benutzte zur Ergänzung seiner Constitutionsbeweise auch Untersuchungen, die er an o- und p-Nitrorhodanbenzol vornahm. Als Reduktionsmittel verwandte er einerseits alkoholisches Schwefelammonium, das die Rhodangruppe angriff und gleichzeitig die Nitrogruppen wenigstens partiell reduzierte, und anderseits salzsaure Stannochloridlösung, welche die Rhodangruppe zwar nicht zerstörte, aber bei ortho-Stellung einer Nitrogruppe, nach Reduktion der letzteren zur Aminogruppe, die Schliessung eines Thiazolrings veranlasste. Die Ergebnisse seiner Versuche lassen sich durch folgende Schemata wiedergeben:

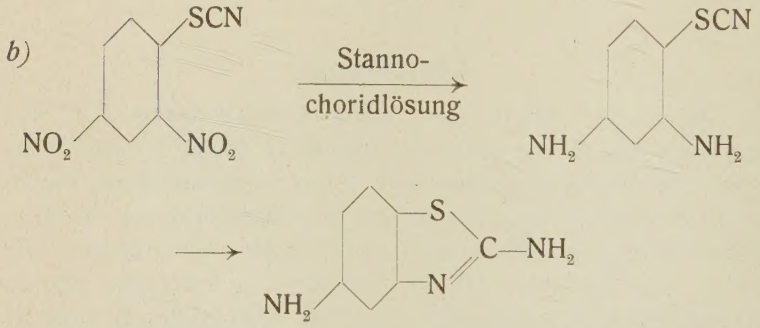
1. Dinitro-rhodanbenzol

a)

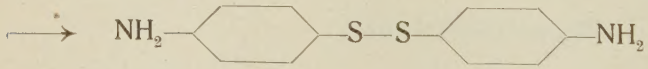


[1]) *H. Müller* Inaug. Diss. Basel 1905:
„ Zeitschr. f. Farben-Industrie V 357—361 (1906).

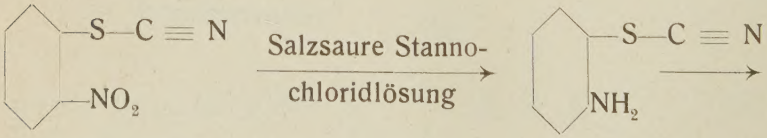


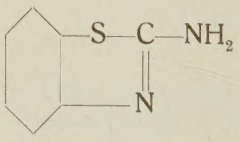


2. p-Nitrorhodanbenzol



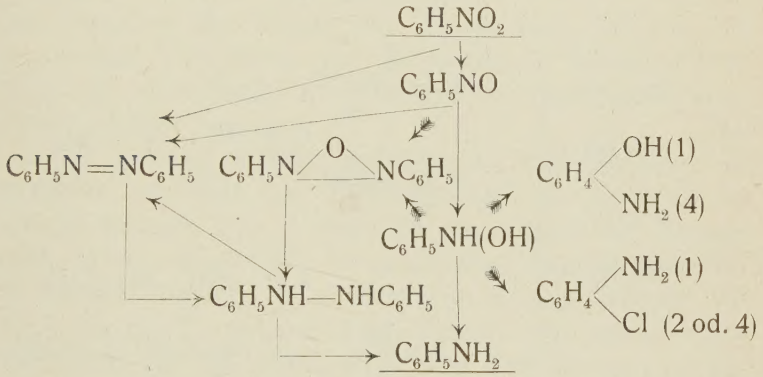
3. o-Nitrorhodanbenzol.





Meine Aufgabe war es nun die Reduktion der drei genannten nitrierten Rhodanbenzole auf elektrolytischem Wege durchzuführen, und ich bin dadurch zu ganz andern Reduktionsprodukten gelangt als sie *H. Müller* erhielt. Was das Verhalten der Nitrogruppen anbelangt, so konnte ich mich auf die vielen früheren Arbeiten stützen, deren Hauptergebnis ich hier kurz rekapitulieren will:

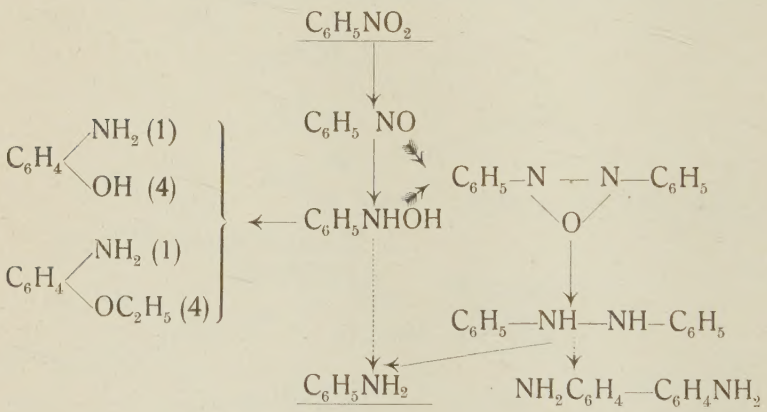
Haber [1]) hat eine Theorie der elektrochemischen Reduktion aromatischer Mononitroverbindungen aufgestellt, als deren wichtigstes Resultat das sog. „Habersche Schema" anzusehen ist. Dasselbe hat seine Gültigkeit sowohl für die Reduktion in alkalischer wie auch in saurer Lösung.



In schwefelsaurer Lösung an einer Platinkathode hat zunächst *Häussermann* [2]) Azoxybenzol, p-Aminophenol und p-Phenetidin und Benzidinsulfat und wenig Anilinsulfat erhalten, währenddem *Elbs* [3]) an Bleikathode statt Benzidin als Hauptprodukt der Elektrolyse von Nitrobenzol Anilin erhielt. Nach dem allgemeinen Schema sind die Zwischenstufen für p-Aminophenol (resp. p-Phenetidin) eindeutig, nämlich Nitrosobenzol und β-Phenylhydroxylanim; für Anilin hingegen kann der Weg entweder über Hydrazobenzol oder über β-Phenyl-

[1]) *Haber*, Zeits. f. Elektrochemie, **4**, 506; Jahrb. d Elektroch. **5**, 414; *Haber & Schmidt*, Ztsch. f. physik. Chem. **32**, 271; J. d. Elektroch. **7**, 251, 459.
[2]) *Häussermann*, Chem. Ztg. 1893, 129.
[3]) *Elbs*, Chem. Ztg. 1893, 200.

hydroxylamin führen. Es ist *Haber* gelungen darzutun, dass Anilin nur in ganz geringen Mengen aus dem Hydroxylamin direkt entsteht und zum grössten Teil aus Hydrazobenzol hervorgeht; das letztere entsteht durch direkte Reduktion von Azoxybenzol, das seinerseits seine Entstehung der Condensation von Nitrosobenzol und Phenylhydroxylamin verdankt. Es lässt sich also für die elektrolytische Reduktion in schwefelsaurer Lösung die folgende Modifikation des allgemeinen Schema's aufstellen, wobei die nebensächlichen Reaktionen durch punktierte Pfeile angedeutet sind:



Währenddem man sich also für die Reduktion der Nitrogruppen auf diese schönen Arbeiten berufen kann, so finden sich für das Verhalten der Rhodangruppe gegenüber dem elektrischen Strome noch keine Aufzeichnungen.

I. Elektrolytische Reduktion von Rhodanbenzol.

Rhodanbenzol lässt sich elektrochemisch in alkoholisch-schwefelsaurer Lösung an Bleikathoden zu Thiophenol reduzieren

$$C_6H_5 — S — CN + H_2 = C_6H_5 — SH + HCN.$$

Die Reduktion verläuft nicht besonders leicht; sie wird befördert durch höhere Temperaturen und durch Anwendung eines Stromüberschusses und ist bedingt durch Anwendung von Blei als Kathodenmaterial. Das Optimum der Ausbeute an Thiophenol wurde erhalten mit Stromüberschuss bei einer Temperatur von 70—75°; diese Temperatur kann schon an sich in der alkoholisch-schwefelsauren Lösung eine Verseifung des Rhodanbenzols bewirken. Parallelversuche ohne Strom bewiesen aber, dass die dadurch erzielten Ausbeuten ganz unwesentlich sind gegenüber den durch die Reduktionswirkung des Stromes erhaltenen Mengen. Ausserdem liefert die elektrolytische Reduktion schon bei 20 -24° Thiophenol in einer Ausbeute von 57,5 % bei Verwendung des doppelten der berechneten Strommenge, während bei so niedriger Temperatur eine Verseifung der Rhodangruppe durch die alkoholische Schwefelsäure überhaupt nicht konstatiert werden konnte.

Der günstige Einfluss des Bleis als Kathodenmetall ist zweifellos auf die sog. Überspannung des Wasserstoffs zurückzuführen. Den Abstand des zum Beginn der Wasserstoffentwicklung wirklich erforderlichen Potentials von dem für diesen Vorgang zu erwartenden Mindestpotential hat *W. A. Caspari*[1]), welcher diese Erscheinung zuerst näher untersuchte als die Überspannung des Wasserstoffs an dem betreffenden Kathodenmaterial bezeichnet. Er und später *E. Müller*[2]) haben die Werte dieser Überspannung bestimmt und folgende Zahlen erhalten:

Kathodenmaterial	Überspannung des Wasserstoffs	
	nach Caspari	nach E. Müller
Pt (platiniert)	0,005 Volt	0,01 Volt
Au	0,02 „	0,06 „
Pt (poliert)	0,09 „	0,07 „
Ag	0,15 „	0,05 „

[1]) W. A. Caspari, Zts. für physik. Chemie **30,** 88.
[2]) E. Müller, Zts. für anorg. Chemie **26,** 1.

Kathodenmaterial	Überspannung des Wasserstoffs	
	nach Caspari	nach E. Müller
Ni	0,21 Volt	0,03 Volt
Cu	0,23 „	0,03 „
Pd	0,46 „	0,24 „
Cd	0,48 „	—
Sn	0,53 „	0,43 „
Pb	0,64 „	0,35 „
Zn	0,70 „	—
Hg	0,78 „	0,42 „

Aus obenstehender Tabelle kann ersehen werden, dass Blei eine hohe Überspannung zeigt und nach Caspari den beinahe dreifachen, nach Müller sogar den zehnfachen Wert des an Kupfer beobachteten erreicht.

Es gibt nun eine Reihe schwer reduzierbarer Körper z. B. Ketone, Oxime oder hydrierbare Stoffe wie Pyridin, die zur elektrolytischen Reduktion ein Kathodenpotential verlangen, welches nur sehr wenig unter oder gar über dem zur Wasserstoffentwicklung aus dem gleichen Elektrolyten erforderlichen Mindestpotential liegt. Da nun an Blei, Zinn, Zink und Quecksilber schon zum Beginn der Wasserstoffentwicklung eine verhältnismässig hohe Überspannung erforderlich ist, so können an solchen Kathoden auch Körper, welche bei kleiner Überspannung kaum mehr reduzierbar sind, einer erheblichen elektrolytischen Reduktion zugänglich gemacht werden.

S. Tafel[1]) hat so gezeigt, dass Blei, Quecksilber und Kadmium für die Reduktion z. B. von Körpern mit der CO — Gruppe die geeignetsten Kathodenmaterialien sind. Zu der Reihe dieser schwer reduzierbaren Körper gehören zweifellos auch die Rhodanbenzole.

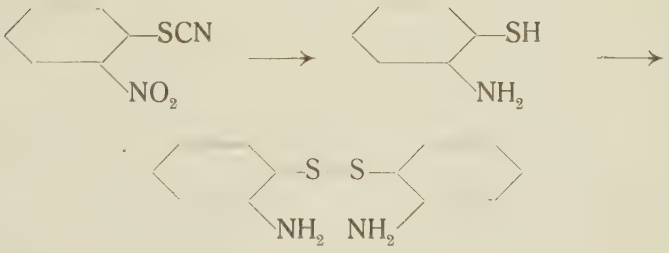
[1]) *J. Tafel*, Berichte der d. chem. Ges. **33**, 2209; **35**, 1510; Zts. f. phys. Chemie **34**, 187; *J. Tafel* und *K. Naumann*, Zts. f. phys. Chemie **50**, 715 etc.

Bei meiner Untersuchung über die nitrierten Rhodanbenzole habe ich stets dieselbe Beobachtung gemacht, dass nämlich ein Angriff der Rhodangruppe überhaupt nur stattfindet, wenn eine Bleikathode verwendet wird, während an Kupferkathoden die Rhodangruppe intakt bleibt und nicht gespalten wird. Aber auch auf die Natur der aus der Nitrogruppe entstehenden Abkömmlinge hat die Wahl des Kathodenmaterials grossen Einfluss.

II. Elektrolytische Reduktion von o-Nitrorhodanbenzol.

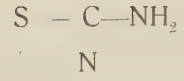
A. An Bleikathoden.

Durch die totale Reduktion der Nitrogruppe zur Aminogruppe und der Rhodangruppe zur Merkaptangruppe entsteht — allerdings nur in schlechter Ausbeute, nicht regelmässig und nur bei Anwendung eines grossen Stromüberschusses — o-Aminophenyl-disulfid,

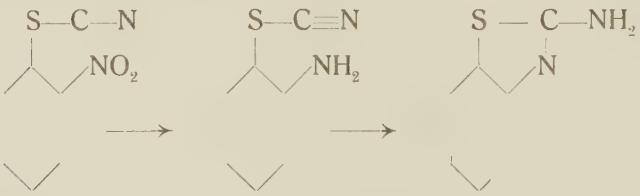


ein Körper der vielfach beschrieben ist. *A. W. Hofmann* (Ber. **12,** 2363; Ber. **20,** 1793), *Harries* (Ber. **27,** 866) und *Unger* (Ber. **30,** 2397).

Wird nur die zur Total-Reduktion erforderliche berechnete Strommenge eingeleitet, so ist das Hauptprodukt, ja bei vielen Versuchen das einzig fassbare Produkt, unabhängig davon ob in salzsaurer oder in schwefelsaurer alkoholischer Lösung gearbeitet wurde, das μ-Aminobenzothiazol.



Seine Bildung erklärt sich durch die intermediäre Entstehung des o-Aminorhodanbenzols, das sich nach der von *H. Müller* (Diss. Basel 1905, pag. 20) entdeckten Reaktion zum Thiazolring umlagert.



Bei der Berechnung der einzuleitenden Strommenge wurde angenommen, dass erstens zur Spaltung der Rhodangruppe 2 Wasserstoffatome notwendig seien, währenddem die Nitrogruppe zur vollständigen Reduktion sechs Wasserstoffatome bedürfe.

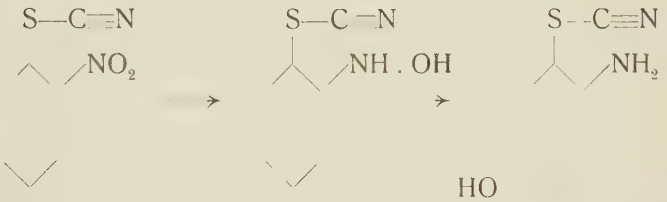
Das μ-Aminobenzothiazol ist von *A. W. Hofmann*[1]) und von *Fromm*[2]) beschrieben worden und die Vergleichung des erhaltenen Körpers mit dem beschriebenen ergab Identität der Beiden. Auffallend ist, dass das Aminobenzothiazol als solches und nicht als Salz aus der sauren Lösung erhalten wurde, was ein weiterer Beweis der von *H. Müller* schon konstatierten geringeren Basizität der Thiazol-aminogruppe bildet.

B. An Kupferkathoden.

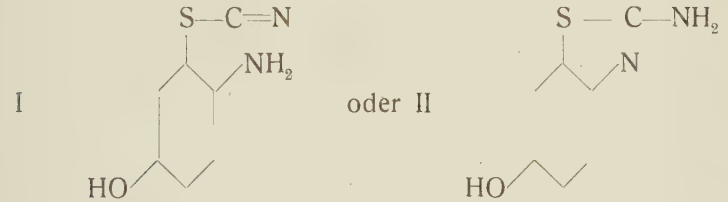
Infolge der geringeren Überspannung des Wasserstoffs an Kupfer und infolge der dadurch bedingten weniger ener-

[1]) *A. W. Hofmann* Ber. **12**, 1129.
[2]) *Fromm*, Annalen **275**, 31.

gischen Reduktionswirkung wird die Rhodangruppe nicht gespalten, und die Nitrogruppe nicht bis zur Aminogruppe sondern nur bis zum Hydroxylaminderivat reduziert, das sich in der sauren Lösung gemäss dem *Haberschen* Schema zum Aminophenol umlagert.

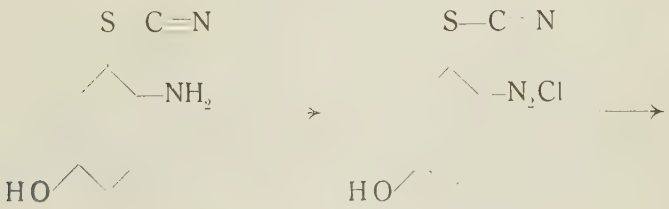


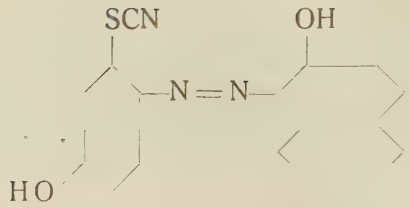
Die Analyse lässt selbstverständlich keine Entscheidung zu über die beiden möglichen isomeren Formeln,



1-Rhodan-2-5-Aminophenol μ-Amino-5-oxy-1-2-benzothiazol

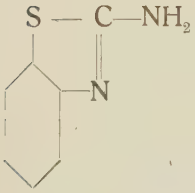
von denen angesichts des an Bleikathoden erhaltenen Produktes die zweite den Vorzug zu verdienen scheint. Aber das Produkt lässt sich diazotieren und mit β-Naphthol zu einem Azokörper kombinieren,



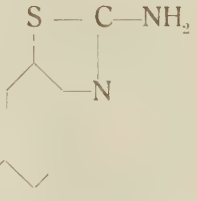


wodurch die Entscheidung zu Gunsten der ersten Formel getroffen ist; denn *H. Müller* hat bewiesen, dass die Aminogruppe am Thiazolring nicht diazotierbar ist.

Einen weiteren Stützpunkt für die erste Formel bietet der Umstand, dass bei der Elektrolyse an Kupferkathoden das Salz, in diesem Falle das Sulfat, der Base erhalten wurde und dass dasselbe nicht, analog dem an Bleikathoden erhaltenen Aminothiazol, durch Hydrolyse die Base gab. Denn wenn die Produkte der Reduktion an Kupfer- und Bleikathoden analog wären, so müsste man erwarten, dass



stärker basisch sei als

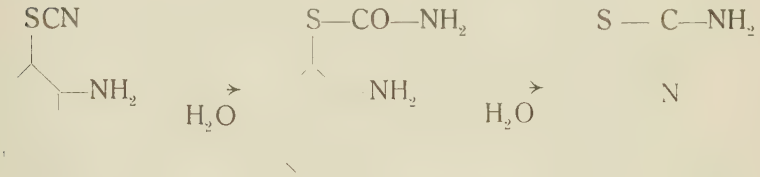


und dass demgemäss das letztere noch vielmehr als das erstere aus den Salzen hydrolytisch frei werde. Da das Reduktionsprodukt an Kupferkathoden im Gegenteil als Salz krystallisiert, so ist auf eine bedeutend stärkere Base zu schliessen, und damit wiederum die Formel I mit der Aminopruppe am Benzolkern als richtig anzuerkennen.

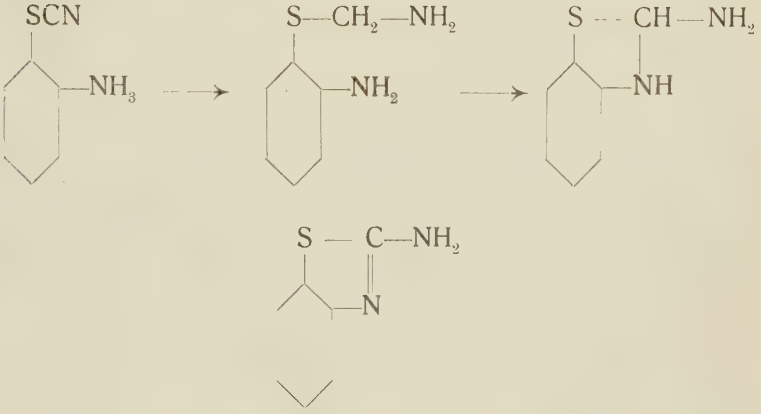
Nun erhebt sich aber folgende Schwierigkeit: nach *H. Müller* müsste jede Aminogruppe in ortho-Stellung zu einer Rhodangruppe den Aminothiazolring schliessen. Die oben gemachten Auseinandersetzungen scheinen aber diesem allgemeinen Satze zu widersprechen. Es gibt drei Hypothesen. die aus diesem Dilemma zu einem Ausweg und gleichzeitig

zu einer neuen Auffassung der sogenannten „Umlagerung“ von *H. Müller* führen können.

1. Der Ringschluss zur Thiazolgruppe setzt voraus, dass zuerst die Rhodangruppe hydratisiert wird, unter intermediärer Bildung eines Verseifungsproduktes, das dann sofort mit der ortho-ständigen Aminogruppe den Ring schliesst:

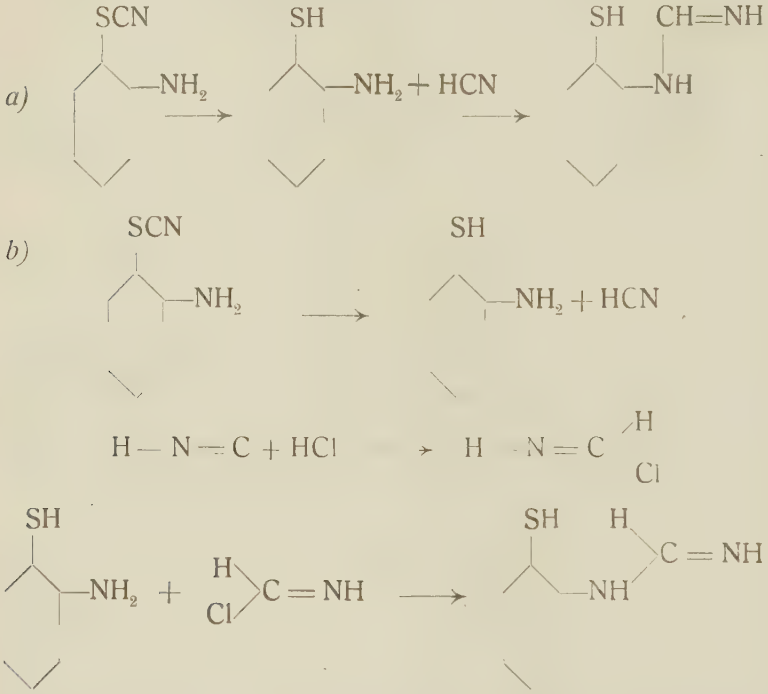


2. Infolge der energischeren Reduktion an einer Bleikathode entsteht zuerst ein Hydroderivat, das einen Hydrothiazolring schliesst, der aber seinerseits leicht in einen Thiazolring übergeht, indem das während der Reduktion intermediär entstehende Nitrosoderivat die Rolle eines Oxydationsmittels übernähme.

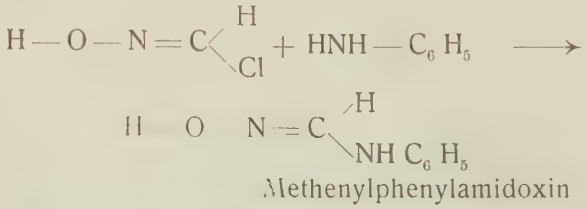


3. An der Bleikathode findet Spaltung der Rhodangruppe unter Freiwerden von Cyanwasserstoff statt, und dieser schliesst den Aminothiazolring. Dabei ist entweder

anzunehmen, dass Cyanwasserstoff sich direkt an die Aminogruppe addiert, oder dass sich ein Additionsprodukt von Cyanwasserstoff und Chlorwasserstoff *(Gautier, Gattermann)* bildet, das seinerseits mit der Aminogruppe reagiert:



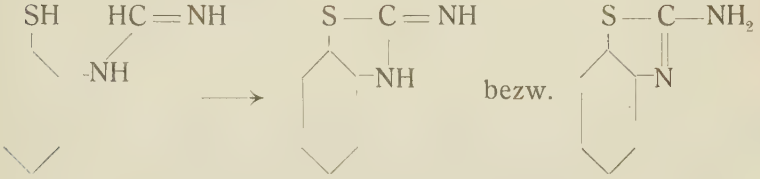
Diese letztere Auffassung ist derjenigen von *Nef*[1]) nachgebildet, der gezeigt hat, dass das Additionsprodukt von Knallsäure und Chlorwasserstoff, das Formylchloridoxim, sehr leicht mit Anilin reagiert nach



Methenylphenylamidoxin

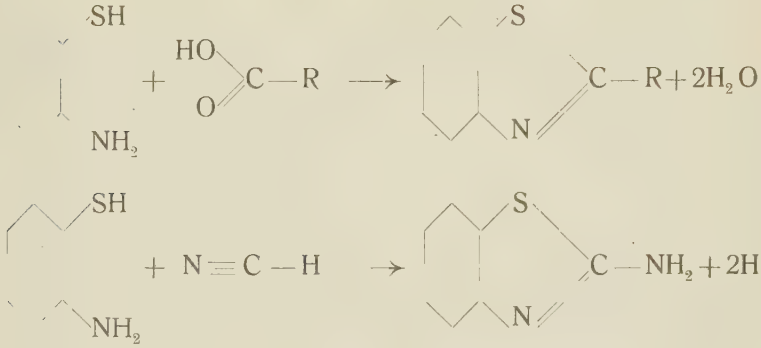
Nef, Ann. d. Chem. **280**, 318.

Das durch die Reaktion zwischen Cyanwasserstoff und der Aminogruppe erhaltene Zwischenprodukt würde dann seinerseits leicht unter Verlust von 2 Wasserstoffatomen den Thiazolring schliessen können, wobei der oxydierende Luftsauerstoff oder das Nitrosoderivat die Rolle eines Oxydationsmittels übernähme.



Die bis jetzt durchgeführten synthetischen Bildungsweisen von Benzothiazolen können teilweise die dritte Hypothese stützen. Die Benzothiazole entstehen

1. aus o-Aminothiophenolen und Carbonsäuren durch Wasserabspaltung

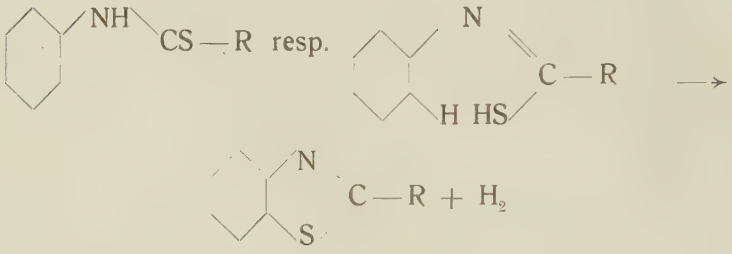


Diese Bildungsweise entspricht am ehesten der oben erwähnten.

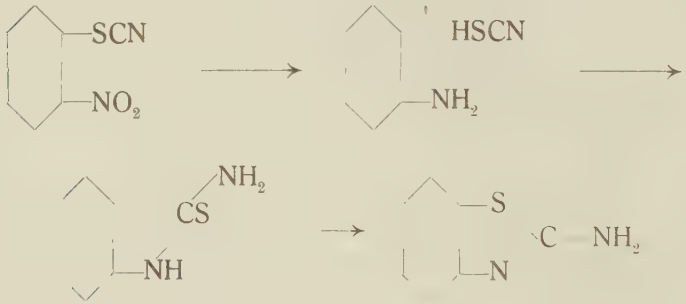
2. Aus Säureaniliden durch Erhitzen mit Schwefel,

dies findet keine Analogie im vorliegenden Falle.

3. Aus Thioaniliden durch Oxydation,



das würde im vorliegenden Falle die Spaltung in Amin und Rhodanwasserstoff, Wiedervereinigung zum Thiohamstoff und schliesslich Oxydation desselben verlangen.[1])



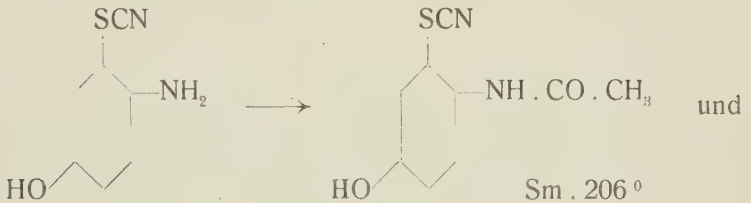
Die erste Hypothese ist formal die einfachste, und scheint darum das meiste Zutrauen zu verdienen: doch ist es nicht leicht verständlich, warum die Anwendung einer Bleikathode die Hydratisierung der Rhodangruppe befördert, die Anwendung einer Kupferkathode dagegen dieselbe verhindert. Die zweite und dritte Hypothese tragen dem Umstande Rechnung, dass eine Bleikathode energischer reduzierend wirkt, doch sind die postulierten Zwischenprodukte nicht bekannt und bei der dritten Hypothese ist es überraschend, dass bei völliger Spaltung der Molekel eine so grosse Ausbeute am Thiazolderivat erhalten wird. Trotzdem empfiehlt es sich, einstweilen die dritte Hypothese anzunehmen, denn

[1]) Cf. *A. Hugershoff*, Ber. **36**, 3121 (1903).

sie erklärt auch, warum gelegentlich bei der Reduktion des o-Nitrorhodanbenzols das o-Aminophenylmerkaptan bezw. das entsprechende Disulfid erhalten wurde: dieses wäre nämlich jedesmal und regelmässig zu erwarten, wenn nicht die abgespaltene Blausäure sich durch Addition und Ringschluss wieder mit dem ortho-Aminomerkaptan vereinigte. Selbstverständlich sind noch weitere elektrochemische und chemische Versuche nötig, um die vorliegenden Fragen völlig aufzuklären.

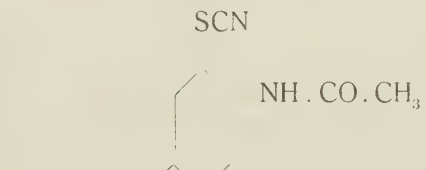
Die verschiedene Wirkung von Kupfer- und Bleikathoden in Beziehung auf den Thiazolringschluss kommt nochmals bei der Reduktion des Dinitrorhodanbenzols zur Geltung. Doch sei schon hier die grosse Wichtigkeit des Verlaufs der Reduktion an Kupferkathoden betont, der sich nach *H. Müllers* Erfahrungen durchaus nicht voraussehen liess.

Das an Kupferkathoden erhaltene 1-Rhodan - 2,5-Aminophenol enthält eine Aminogruppe und ein Phenolhydroxyl, und es müssen sich demgemäss eine Reihe von Abkömmlingen darstellen lassen, in denen diese reaktionsfähigen Gruppen acyliert oder alkyliert sind. In der Tat lässt sich durch Acetylieren mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid ein Gemisch von zwei Acetylderivaten darstellen, die durch fraktionierte Kristallisation aus Alkohol getrennt werden können.



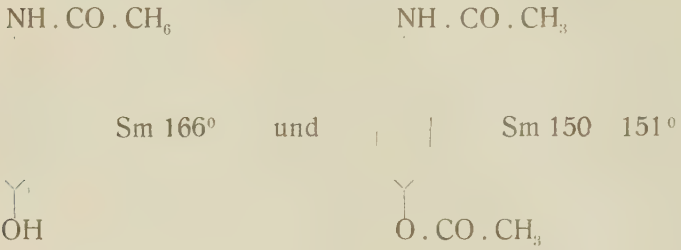
und

Sm . 206°

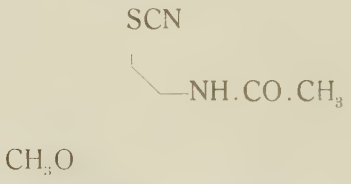


Sm . 183°

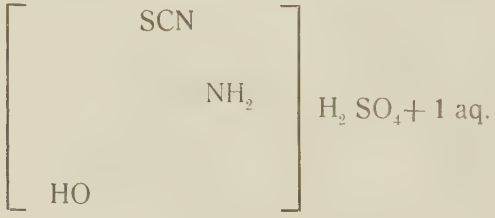
Durch partielle Verseifung des Diacetylderivates vom Sm 183° konnte das Monacetylderivat vom Sm 206° auch erhalten werden. Der Unterschied in den Schmelzpunkten entspricht der Erfahrungstatsache, dass Monacetylderivate von Aminophenolen — d. h. nur an der Aminogruppe acetylierte höher schmelzen wie die Diacetylderivate. z. B. bei den Derivaten des p-Aminophenols



Aus dem bei 206° C schmelzenden Monacetylderivat des Rhodanaminophenols liess sich ausserdem noch nach der Methode von *F. Ullmann & P. Wenner*[1]) ein 1-Rhodan-2-Acetamino-5-phenolmethyläther darstellen.

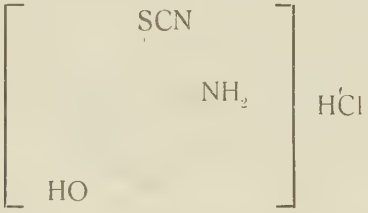


Wie schon bemerkt werden die Reduktionsprodukte an Kupferkathoden als Salze erhalten. Aus schwefelsaurer Lösung krystallisiert ein saures Salz mit 1 Molekel Krystallwasser.



[1]) *F. Ullmann & P. Wenner*, Ber. 33, 2476.

Aus Elektrolysen in alkoholisch salzsaurer Lösung entsteht ein neutrales Chlorhydrat ohne Krystallwassergehalt.



Durch Isolierung der freien Base aus den beiden Salzen wurde dann noch die Identität der Reduktionsprodukte aus salzsaurer und schwefelsaurer Lösung festgelegt.

Die hergestellten Derivate und die beiden Salze des 1-Rhodan-2-amino-5-phenols genügen, um das an Kupferkathoden erhaltene Reduktionsprodukt des ortho-Nitrorhodanbenzols vollkommen zu charakterisieren.

III. Elektrolytische Reduktion von Para-Nitrorhodanbenzol.

A. An Bleikathoden.

p-Nitrorhodanbenzol gibt bei der elektrolytischen Reduktion in alkoholisch-salzsaurer Lösung an Bleikathoden das salzsaure Salz einer Base von der Zusammensetzung

$$C_7H_6N_2S$$

die ihren Eigenschaften gemäss als p-Rhodananilin erscheint, entstanden durch einfache totale Reduktion der Nitrogruppe zur Aminogruppe.

Als normales Aminoderivat gibt sich der Körper zu erkennen durch seine basische Natur, denn aus der salzsauren Lösung krystallisiert, nachdem etwas über die berechnete

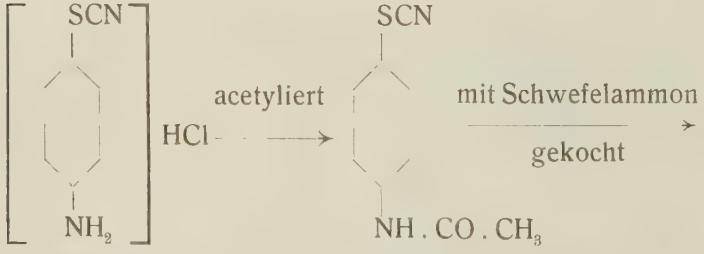
Strommenge zur totalen Reduktion der Nitrogruppe eingeleitet worden ist, ein Chlorhydrat aus von der Zusammensetzung

$$NCS—C_6H_4—NH_2 \,.\, HCl$$

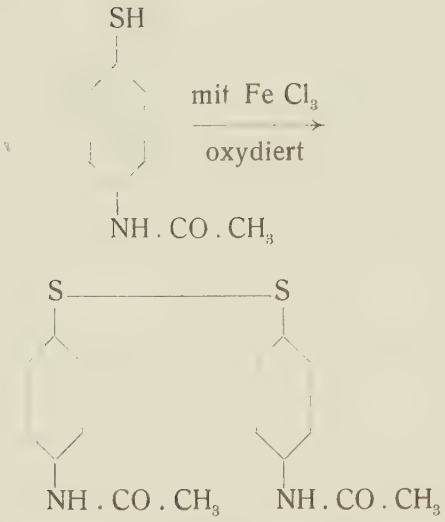
Ein weiteres Kennzeichen eines normalen Aminoderivates ist die Tatsache, dass die Aminogruppe sich leicht acetylieren lässt unter Bildung des wohlcharakterisierten p-Acetaminorhodanbenzols (p-Rhodanacetanilid).

Endlich lässt sich durch Reagenzglasversuche auch erkennen, dass die Aminogruppe des Rhodananilins sich in normaler Weise diazotiren lässt.

Die Gegenwart der intakten Rhodangruppe im p-Rhodananilin lässt sich nachweisen durch Verseifung des p-Rhodanacetanilids mit alkoholischem Schwefelammonium, wodurch nach der zuerst beim Phenylrhodanid[1]) bekannt gewordenen Reaktion die Rhodangruppe verseift und in die Merkaptangruppe verwandelt wird, die ihrerseits durch Oxydation mit Ferrichlorid in die Disulfidgruppe übergeht. Die sofortige Rotfärbung beim Zusatz von Ferrichlorid ergibt ausserdem einen Nachweis für die entstandenen freien SCN' Jonen. Die ganze Umwandlungsreihe wird durch folgendes Schema wiedergegeben:



[1]) *O. Billeter*, Ber. **7**, 1753. Phenylrhodanid ergibt mit alkoholischem Kaliumsulfhydrat resp. Schwefelammonium sofort und in der Kälte Thiophenol und Rhodankalium resp. Rhodanammonium: $C_6H_5SCN + HSK = C_6H_5SH + CNSK$



Das Endprodukt, Di - 4,4[1] - Acetaminodiphenyldisulfid, ist identisch mit dem von *E. B. Schmidt*[1]) als Dithioacetanilid beschriebenen Körper.

Die elektrolytische Reduktion des p-Nitrorhodanbenzols an Bleikathoden ist demnach in durchaus normaler Weise und ohne Angriff der Rhodangruppe verlaufen.

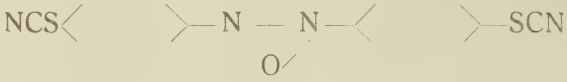
B. An Kupferkathoden.

An Kupferkathoden verläuft die elektrolytische Reduktion des p-Nitrorhodanbenzols in derselben Richtung wie an Bleikathoden, und nach genügend lang fortgesetzter Elektrolyse bekommt man vermutlich ausschliesslich die Salze des p-Rhodananilins. Aber während der Elektrolyse scheidet sich aus der Lösung, die ihrerseits dann wieder beim Eingengen p-Rhodananilinsalze auskristallisieren lässt, ein gelber schwer löslicher Körper ab, der weder in Säuren noch in Alkalien löslich ist, und dessen indifferente Natur sofort zeigt, dass er nichts zu tun hat mit dem Rhodanaminophenol,

[1]) *E. B. Schmidt,* Ber. **11,** 1171.

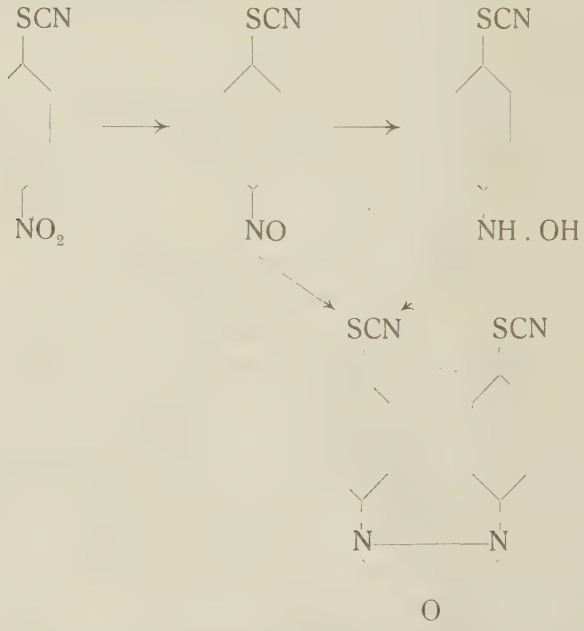
das aus ortho-Nitrorhodanbenzol an Kupferelektroden entstanden war.

In der Tat ergab die Analyse eine durchaus andere Zusammensetzung, die sich am besten vereinigen lässt mit der Formel des Azoxy-p-rhodanbenzols,



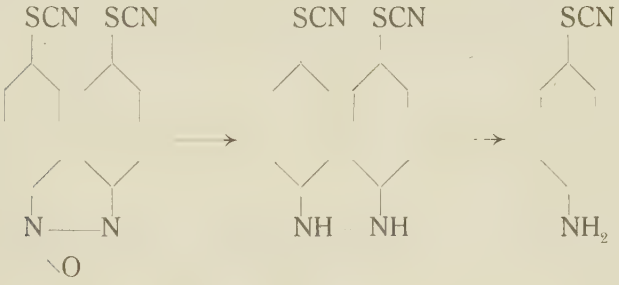
wozu auch die orange-gelbe Farbe, die geringe Löslichkeit der Substanz, und die tiefrotviolette Farbenreaktion mit konzentrierter Schwefelsäure stimmt.

Die Bildung des Azoxykörpers ist zweifellos nach dem *Haber*'schen Schema aufzufassen als Produkt der Vereinigung von Nitrosoderivat und Hydroxylaminoderivat.



Das p-Rhodanazoxybenzol bildet die normale Zwischenstufe zwischen dem p-Nitrorhodanbenzol und dem p-Rhodan-

anilin; es geht unter genau denselben Bedingungen, die bei seiner Bildung innegehalten wurden, bei weiterer elektrolytischer Reduktion vollkommen in p-Rhodananilin über, höchst wahrscheinlich unter intermediärer Bildung des p-Rhodanhydrazobenzols, das nicht isoliert wurde.



Die Indentität des durch weitere Reduktion von Azoxyrhodanbenzol erhaltenen Chlorhydrats mit dem direkt erhaltenen Chlorhydrat des p-Rhodananilins wurde durch Vergleichung der Acetylderivate und Übereinstimmung derselben festgestellt.

Bei der Reduktion von p-Nitrorhodanbenzol haben wir also ein Schulbeispiel für das am Anfang des theoretischen Teils angeführte Schema der elektrolytischen Reduktion. Die erste Stufe des Nitrosorhodanbenzols wird rasch durchlaufen zum para-Rhodanphenylhydroxylamin, das wegen besetzter p-Stellung keine Neigung zu der sonst so leicht eintretenden Aminophenol-Umlagerung besitzt. Es wäre eine Umlagerung des Hydroxylamins in o-Aminophenol denkbar, die wenn auch möglich, [1]) doch offenbar langsamer verläuft wie die para-Umlagerung und jedenfalls von der Umsetzungsgeschwindigkeit des Hydroxylamins mit dem nicht fassbaren Nitroso-Körper überflügelt wird, so dass die Bildung von p-Rhodanazoxybenzol resultiert. Ein Teil des Azoxykörpers fällt infolge seiner Schwerlöslichkeit aus und kann gefasst werden, der Rest aber bleibt in Lösung und wird über das

[1]) cf. *Gattermann* Ber. **26,** 1844 u ff..

Hydrazoderivat hinweg zum p-Rhodananilin reduziert. Die Rhodangruppe beteiligt sich an allen diesen Reaktionen überhaupt nicht, sie ist in den Endprodukten noch unverändert vorhanden.

Die Reduktion von p-Nitrorhodanbenzol in schwefelsaurer Lösung an Kupferkathoden verläuft ganz gleich wie in salzsaurer Lösung, nur kann nach Entfernung des Azoxykörpers das p-Rhodananilin-sulfat nicht so leicht zur Kristallisation gebracht werden wie das entsprechende Chlorhydrat.

IV. Elektrolytische Reduktion von 2,4-Dinitrorhodanbenzol.

A. an Bleikathoden.

Wird 2,4-Dinitrorhodanbenzol in verdünnter Lösung an einer Bleikathode mit solchen Stromüberschüssen reduziert, dass die Lösung fast farblos wird, so ergibt sich ein Sulfat einer Base von der Zusammensetzung

$$C_7H_7ON_3S \cdot H_2SO_4$$

dem also eine Base $C_7H_7ON_3S$ entspricht.

Es sei gleich bemerkt, dass die Reduktion auch in alkoholisch-salzsaurer Lösung durchgeführt werden kann und dann ein Chlorhydrat

$$C_7H_7ON_3S \cdot 2HCl,$$

liefert; doch ist das Arbeiten in schwefelsaurer Lösung weit vorzuziehen wegen der grösseren Kristallisationsfähigkeit des Sulfats.

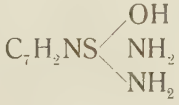
Die Base $C_7H_7ON_3S$ besitzt den Charakter eines Phenols und löst sich demgemäss in Alkalien; die Formel lässt sich also auflösen zu

$$C_7H_6N_3S \cdot OH$$

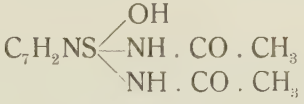
Beim Acetylieren erhält man ein Diacetylderivat,

$$C_7H_4N_3S \cdot OH(CO \cdot CH_3)_2$$

das noch in Alkalien löslich ist und daraus durch Säure unverändert wieder gefällt wird. Offenbar ist also die Phenolhydroxylgruppe nicht acetyliert worden, oder das zunächst entstehende Triacetylderivat ist schon beim Fällen der Acetylierungsflüssigkeit mit Wasser an der Phenolacetatgruppe verseift worden. Aus diesen Beobachtungen ist der Schluss zu ziehen, dass in der Base zwei Aminogruppen enthalten sind, von denen jede eine Acetylgruppe aufgenommen hat; der ebenfalls mögliche Schluss, dass nur e i n e Aminogruppe vorhanden ist, und dass ein Diacetamino-derivat mit der Gruppe $-N(CO \cdot CH_3)_2$ vorliegt, ist zu verwerfen im Hinblick auf die zweisäurige Natur der Base, die aus der Zusammensetzung der Salze hervorgeht. Die obige Bruttoformel kann also weiter aufgelöst werden zu



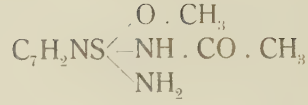
woraus sich das Diacetylderivat



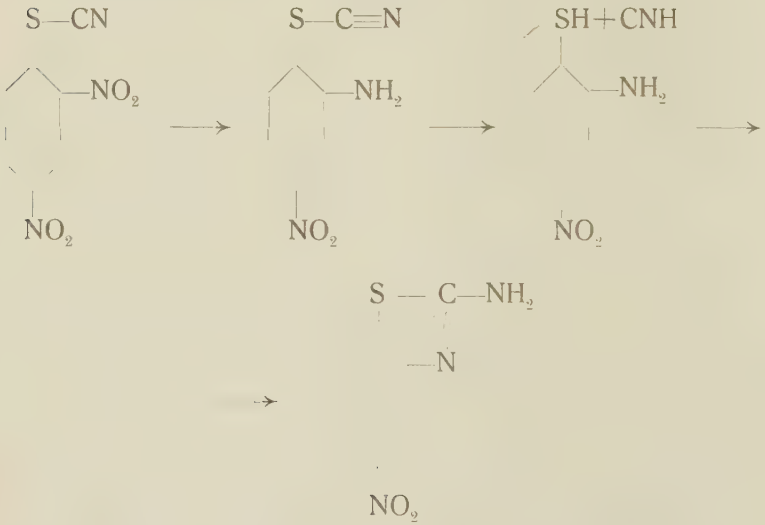
ableitet.

Methyliert man das Diacetylderivat in alkalischer Lösung mit Dimethylsulfat [1]) unter Erwärmung der Flüssigkeit bis zum Sieden, so scheidet sich ein in Alkali unlöslicher Phenolmethylaether ab, der aber nur noch eine Acetylgruppe an einer Aminogruppe trägt, — die andere geht offenbar durch Verseifung verloren—. Der Acetamino-phenolmethylaether muss also der Formel

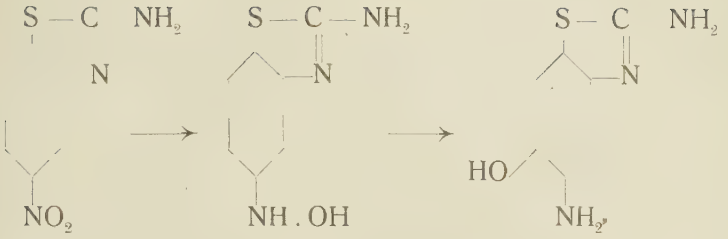
[1]) *F. Ullmann* und *P. Wenner*, Ber. **33**, 2476.



entsprechen und ist eine Base, indem er sich in Säuren leicht auflöst und durch Alkalien wieder gefällt wird. Wenn aus den mitgeteilten Beobachtungen die Constitution der an Bleikathoden erhaltenen Base abgeleitet werden soll, so wird man am besten in Analogie mit dem Verhalten des o-Nitrorhodanbenzols an Bleikathoden annehmen, dass die zur Rhodangruppe in ortho-Stellung befindliche Nitrogruppe reduziert und aus ihr — eventuell unter vorübergehender Abspaltung von Cyanwasserstoff aus der Rhodangruppe — ein p-Aminobenzothiazolring geschlossen wird.

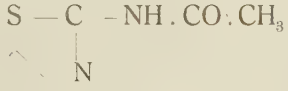


Nun muss aber auch die zweite Nitrogruppe reduziert werden: allein die reduzierende Kraft des Stromes, selbst an einer Bleikathode, reicht nicht aus um eine vollständige Reduktion bis zur Aminogruppe zu erzielen, es kommt deshalb nur bis zur Bildung des Phenylhydroxylaminderivates, das sich seinerseits zum o-Aminophenol umlagert.



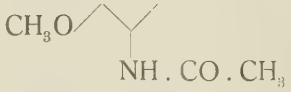
Der Körper ist demnach zu bezeichnen als μ, 4-Diamino-5-oxybenzothiazol (1,2).

Diese Hypothese gibt von der Zusammensetzung und dem Verhalten der Base vollkommen Aufschluss. Als o-Aminophenol muss die Base sehr oxydabel sein, und die beschriebenen Acetyl- und Methylderivate sind durch folgende Formeln wiederzugeben:



und

μ, 4-Diacetamino-5-oxybenzothiazol (1,2)



μ-Amino-4-Acetamino-5-methoxybenzothiazol (1,2)

Die partielle Verseifung des Diacetylderivates ist darauf zurückzuführen, dass, unter dem Einfluss des heissen bei der Methylierung einwirkenden Alkali's, die Aminogruppe am Thiazolring verseift wird, weil dieselbe weniger stark basisch ist als diejenige am Benzolkern. *H. Müller* hat am Reduktionsprodukt des Dinitrorhodanbenzols mit Stannochlorid und Salzsäure, am μ-p-Diaminobenzothiazol ganz ähnliche Erfahrungen gemacht.

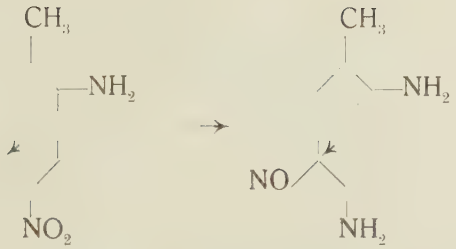
Die angenommenen Formeln sind ferner in vollkommener Uebereinstimmung mit den Resultaten von *Gattermann*, [1])

[1]) *Gattermann*, Ber. **26**, 1844 u. ff.

der schon im Jahre 1893 zeigte, dass die elektrochemische Reduktion von Dinitrotoluol zu 2,4-Diaminokresol führt.

Zum Beweis dieser Konstitution wurde o-Nitro-p-Toluidin reduziert und es wurde hierbei das schwefelsaure Salz eines Diamidokresols erhalten, welches sich als identisch erwies mit dem aus Dinitrotoluol erhaltenen Reduktionsprodukte. Da in diesem Falle aber nur eine Nitrogruppe vorhanden, und die para-Stellung zu dieser unbesetzt ist, so muss hier unzweideutig die Hydroxylgruppe in folgende Stellung gegangen sein:

Gattermann hat sodann auch noch das p-Nitro-o-Toluidin reduziert und hat wiederum dasselbe Diaminokresol erhalten wie in den beiden vorhergehenden Fällen, d. h. wie in zahlreichen Fällen unter derartigen Umständen der eintretende Substituent die ortho-Stellung aufsucht, so trat auch hier dieselbe Erscheinung auf.



Diese Untersuchung *Gattermanns* berechtigt auch in dem vorliegenden Reduktionsprodukte von Dinitrorhodanbenzol den analogen Schluss zu ziehen. Aus denselben Untersuchungen geht auch hervor, dass es vollkommen gleichgiltig ist, ob die orthoständige oder die paraständige Nitrogruppe zuerst angegriffen wurde. Wenn die in einem früheren Abschnitt aufgestellte Hypothese richtig ist, dass der Thiazolringschluss nur erfolgt, wenn vorher eine Hydratisierung der Rhodangruppe eingetreten ist, und dass die Hydratisierung an der Bleikathode leichter eintritt, so könnte der Verlauf der Reduktion auch so gedeutet werden: die para-ständige Nitrogruppe wird ganz bis zur Aminogruppe reduziert, die orthoständige aber nur bis zum Hydroxylamin, das sich umlagert zum Aminophenol; nun vollzieht sich auch der Thiazolringschluss, da die Rhodangruppe unter dem Einfluss der Bleikathode zur Thiophenolgruppe (unter Abspaltung von Blausäure) geworden ist. (vide pag. 16).

B. an Kupferkathoden.

2-4-Dinitrorhodanbenzol in verdünnt-alkoholisch schwefelsaurer Lösung an einer Kupferdrahtnetzkathode mit ziemlich grosser Stromstärke reduziert liefert einen sehr schwer löslichen Körper von grün-gelber Farbe, der sich nur einige Male kristallinisch abschied, gewöhnlich aber in amorpher Form erhalten wurde: neben demselben bildet sich ein leichtlösliches Sulfat, das bei energischer, mit starkem Stromüberschuss durchgeführter Reduktion als Hauptprodukt erhalten

wurde und die letzte Stufe des Reduktionsprozesses an Kupferkathoden darstellt. Das gelbe schwerlösliche Produkt ist seinerseits eine Zwischenstufe, die nur unter bestimmten Bedingungen des Säuregehaltes, der Stromstärke und der Strommenge in etwas reichlicherer Ausbeute erhalten wurde (cf. experimenteller Teil).

Das gelbe schwerlösliche Zwischenprodukt, das wegen seiner geringen Löslichkeit schwer zu reinigen und schwer in neue Abkömmlinge überzuführen war, gab sich durch die Analyse als ein Sulfat zu erkennen mit einem ungewöhnlichen Verhältnis von Säure und Base

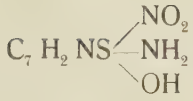
$$(C_7H_5O_3N_3S)_3 \cdot H_2SO_4$$

d. h. also mit drei Aequivalenten Base auf zwei Aequivalente Säure. Die Base selbst besitzt die Formel

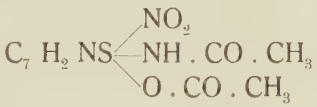
$$C_7H_5O_3N_3S$$

Das Sulfat ist grüngelb gefärbt und löst sich in verdünnten Alkalien mit dunkel rotgelber Farbe; die Base enthält demgemäss eine saure Hydroxylgruppe und eine Nitrogruppe, sie ist ein Amino-Nitrophenol. Dadurch erklärt sich auch der schwache Basencharakter samt der Formel des Sulfats.

Durch Acetylierung erhält man ein hellgelbes Acetylderivat, das allerdings leicht verseifbar ist und sich nicht nur in Alkalien gelb löst, sondern schon beim Behandeln mit Wasser eine dunkler gelbe Färbung annimmt. Nur durch Umkristallisieren aus Essigsäureanhydrid gelingt es den Körper von richtiger Zusammensetzung zu erhalten; es ist offenbar eine sehr leicht verseifbare Phenolacetatgruppe darin, was mit dem Charakter des Körpers als Nitrophenol durchaus harmoniert. Auf Grund des bisher Dargelegten lässt sich also die Formel des primären gelben Reduktionsproduktes auflösen zu



während das Diacetylderivat der Formel



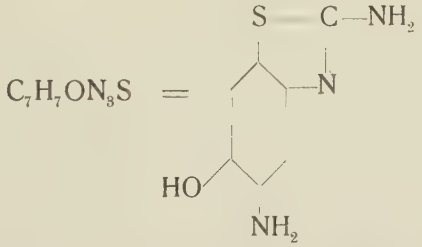
entsprechen muss.

Schon oben wurde bemerkt, dass neben dem gelben schwerlöslichen Sulfat noch ein farbloses, allerdings meist infolge von Oxydation etwas grau gefärbtes, leichter lösliches Sulfat entsteht, das die letzte Stufe der Reduktion darstellt; es besitzt die Formel

$$(C_7H_7ON_3S)H_2SO_4 + 1\ H_2O$$

Das Wasser ist als Krystallwasser aufzufassen und erinnert sehr an die durchaus analoge Zusammensetzung des Sulfates der durch Reduktion von o-Nitrorhodanbenzol an Kupferkathoden erhaltenen Base.

Die Base, die diesem Sulfat zu Grunde liegt, ist isomer mit der an Bleielektroden erhaltenen Base, für welche im vorigen Abschnitt die Constitution



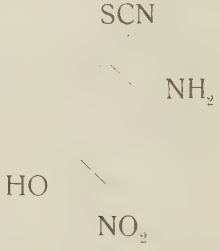
abgeleitet wurde; sie teilt mit ihr die grosse Oxydierbarkeit, welche sich im Auftreten intensiver Färbungen bei der Einwirkung von Oxydationsmitteln äussert.

Aber die an Kupferkathoden erhaltene Base ist nur isomer und sicher nicht identisch mit der an Bleikathoden erhaltenen. Denn sie liefert beim Acetylieren zunächst ein Diacetylderivat, das alkalilöslich ist wie das Diacetylderivat jener Base, aber sich im Schmelzpunkt (217°) stark von dem Diacetylderivat der an Bleikathoden erhaltenen Base (Sm. 268°) unterscheidet.

Durch Behandeln des Diacetylderivates mit Essigsäureanhydrid gewinnt man schliesslich ein Triacetylderivat, in welchem auch das Phenolhydroxyl acetyliert ist und das sich demgemäss in Alkali nicht mehr sofort auflöst, wenn es auch durch Kochen mit Alkali leicht wieder das Diacetylderivat liefert.

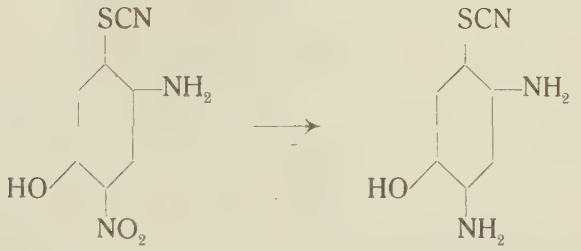
Wenn man nun die Verschiedenheit der an Bleikathoden und an Kupferkathoden erhaltenen Reduktionsprodukte beim o-Nitrorhodanbenzol vergleicht mit den hier beim 2,4-Dinitrorhodanbenzol gewonnenen Ergebnissen, so kommt man zu folgender Auffassung:

Die an Kupferkathoden erhaltenen Basen besitzen keinen Thiazolring. Das zuerst ausfallende, schwer lösliche Sulfat entspricht einer Base von der Konstitution

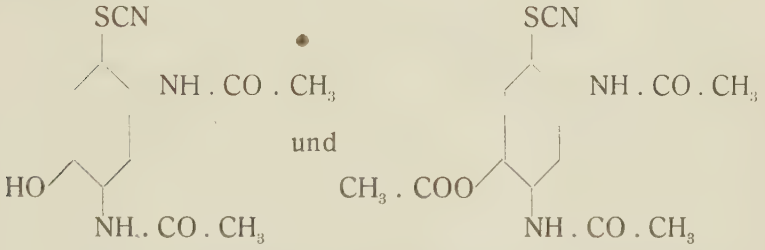


Sie ist zu bezeichnen als 2-Amino-4-Nitro-1-rhodan-5-phenol, und enthält eine diazotierbare Aminogruppe, was Reagenzglasversuche beweisen. Sie ist entstanden dadurch, dass die ortho-ständige Nitrogruppe zuerst reduziert wurde; denn so muss sich ein Hydroxylaminderivat bilden, das leicht die Umlagerung zum p-Aminophenol erleidet, während, wie aus dem Verhalten des p-Nitrorhodanbenzols hervorgeht, beim Einsetzen der Reduktion an der para-ständigen Nitrogruppe ein Azoxykörper zu erwarten wäre.

Wird das 2-Amino-4-Nitro-1-rhodan-5-phenol weiter reduziert, so entsteht das 2,4-Diamino-1-rhodan-5-phenol.



Den oben erwähnten Acetylderivaten kommt dann folgende Konstitution zu:

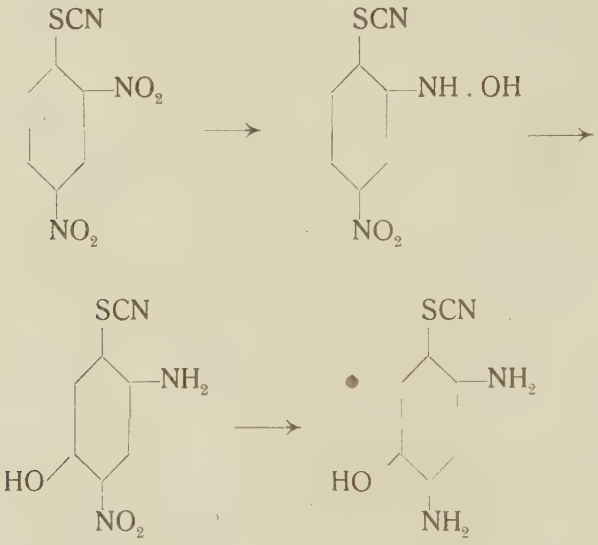


Die an Bleielektroden erhaltenen μ-Aminothiazolderivate sind mit den entsprechenden an Kupferkathoden entstehenden Körpern wohl isomer, aber nicht identisch.

Das 2,4-Diamino-1-rhodan-5-phenol ist natürlich der Oxydation ebenso zugänglich wie das μ-4-Diamino-5-oxybenzothiazol (1,2), insofern die intensiven Farbreaktionen durch den gemeinsamen Charakter als o-Aminophenol hervorgerufen werden.

Aber das 2,4-Diamino-1-rhodan-5-phenol ist eine stärkere Base als das isomere μ-4-Diamino-5-oxybenzothiazol (1,2); das gibt sich z. B. zu erkennen beim Acetylieren, denn das Sulfat des μ-4-Diamino-5-oxybenzothiazols reagiert direkt und heftig beim Kochen mit Essigsäureanhydrid, während das Sulfat des 2,4-Diamino-1-rhodan-5-phenols in normaler Weise erst nach Zusatz von Natriumacetat acetyliert wird.

Die Reduktion von Di-Nitrorhodanbenzol an Kupferkathoden lässt sich also in folgendem Schema zusammenfassen:



Zum Schlusse sei noch bemerkt, dass beim Arbeiten in alkoholisch-salzsaurer Lösung an Kupferkathoden keine gut krystallisierbaren Reduktionsprodukte aus Dinitrorhodanbenzol erzielt wurden.

Experimenteller Teil.

1. Elektrolytische Reduktion von Phenylrhodanid.

Die Apparatur setzt sich folgendermassen zusammen: Eine poröse Tonzelle von 4—5 cm Durchmesser dient als Kathodenraum; in demselben befindet sich eine Lösung von 6,75 grm = $^1/_{20}$ Mol Phenylrhodanid in 30 grm doppeltnormaler alkoholischer Schwefelsäure (98 grm konz. Schwefelsäure mit 96 % Alkohol zu 1 lt Flüssigkeit vermischt), die Kathodenflüssigkeit wird mittels eines kolbenförmig gegossenen Bleirührers[1]) kräftig gerührt. Der Bleikolben dient gleicherzeit als Kathode; in den Stiel des Kolbens wurde eine Stahleinlage eingeschmolzen; dadurch wird die Wirkung der Centrifugalkraft auf den weichen Rührer bedeutend herabgemildert und ein energisches Rühren möglich. Der Tonzylinder wird umgeben von einem durchlochten Bleiblech, das in doppeltnormale wässrige Schwefelsäure eintaucht, und als Anode dient. Das die Schwefelsäure haltende Becherglas steht in einem Wasserbad, das erwärmt werden kann.

Die Lösung des Phenylrhodanids wird warm in die Tonzelle eingegossen und mit einer Stromstärke von 1 Ampère und einer Kathodenoberfläche von 45 cm^2 bei 70—75° C $2^1/_2$ Stunden elektrolysiert. Der unangenehme Geruch von Thiophenol macht sich bald bemerkbar. Nach Schluss der Elektrolyse wird das gebildete Thiophenol entweder als Phenyldisulfid oder als Thiophenolblei gefasst.

[1]) Cf. *F. Fichter & W. Bernoulli*, Ber. **42**, 4308, und *F. Fichter & W. Tamm*, Ber. **43**, 3033.

Wird die Aufarbeitung zum Disulfid gewählt, so wird der Elektrolyt zunächst filtriert und so von kleinen mechanischen Beimengungen, herrührend von der Kathode, befreit, dann wird er mit Ammoniak versetzt bis zu stark ammoniakalischer Reaktion, und nun während mehrerer Stunden atmosphärische Luft durchgesaugt. Das ausgeschiedene Phenyldisulfid wird dann abfiltriert und aus Alkohol umkrystallisiert.

Zur Aufarbeitung des Thiophenols als Thiophenolblei wird der Elektrolyt mit Wasserdampf destilliert; dabei geht Thiophenol wie auch unverändertes Phenylrhodanid über; aus dem wässrigen Destillat wird das Thiophenol mittelst Bleiacetat direkt gefällt und abfiltriert.

Die scheinbare einfachere Ausbeutebestimmung als Phenyldisulfid durch Oxydation des Thiophenols mit Luftsauerstoff in ammoniakalischer Lösung erwies sich als trügerisch, da durch das zugefügte Ammoniak auch unverändertes Phenylrhodanid teilweise zu Thiophenol verseift und so auch zum Disulfid oxydiert wird.

Von einer Reihe Versuche mit variierten Bedingungen in Bezug auf angewandte Strommenge und Temperatur habe ich folgende Ausbeuten an Thiophenol erhalten:

Angewandte Strommenge	Temperatur	Ausbeute aus Thiophenol (NB. als Thiophenolblei bestimmt)
Kein Strom	20°—22°	0 %
Kein Strom	70° –75°	8,1 %
Berechnete Strommenge . .	20°—24°	13,0 %
Doppeltes der berechneten Strommenge	20°—24°	57,5 %
	70°—75°	64,0 %

Die Berechnung der Strommenge ist so verstanden, dass auf jedes Molekül Phenylrhodanid 2 Wasserstoffatome verbraucht werden nach der Gleichung $C_6H_5SCN + H_2 = C_6H_5SH + HCN$. Die entstehende Blausäure wurde nachgewiesen, in-

dem eine Probe des Elektrolyten alkalisch gemacht und zur Entfernung der organischen Substanzen mit Äther extrahiert wurde. Mit der zurückgebliebenen Lösung wurde dann die bekannte Berliner-Blau-Reaktion ausgeführt.

2. Reduktion von ortho-Nitrorhodanbenzol an Bleikathode in salzsaurer Lösung, zum o-Aminophenyldisulfid.

Die Apparatur ist dieselbe wie in Nr. 1 beschrieben. 4,5 grm o-Nitrorhodanbenzol werden in 100 cm^3 doppeltnormaler alkoholischer Salzsäure (hergestellt durch Einleiten von Salzsäuregas in Alkohol) in der Wärme gelöst und in den Tonzylinder eingegossen. Bei einer Kathodenoberfläche von 60 cm^2 wird mit 1 Ampère unter stetigem Rühren elektrolysiert bis beinahe das Doppelte der berechneten Strommenge durchgeleitet ist. Dann wird die Elektrolyse unterbrochen und der Elektrolyt von mechanischen kleinen Verunreinigungen durch Filtration gereinigt; hierauf wird die elektrolytische Lauge auf dem Wasserbade und im Vacuum vollständig zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird dann mit wenig Wasser aufgenommen; mit einer Probe dieser Lösung konnte die Merkaptanreaktion mit Bleiacetat deutlich festgestellt werden. Der Hauptteil wird nach der Vorschrift von *A. W. Hofmann*[1]) mit Eisenchlorid vom o-Aminomercaptan zum 2,2'-Diaminophenyldisulfid oxydiert. Krystalle des Chlorhydrats von Diaminophenyldisulfid setzen sich in ganz kleinen nicht ganz weissen Nädelchen ab. Die Ausbeuten an diesem Salz sind jedoch sehr gering, auch konnte dasselbe in vielen Versuchen gar nicht isoliert werden jedenfalls infolge der geringen Mengen, die sich gebildet hatten.

Analyse:

1. 0,3280 grm Substanz gaben 0,4542 grm $BaSO_4$
2. 0,3100 grm Substanz gaben 0,2740 grm AgCl.

---

[1]) *A. W. Hofmann*, Ber. 12, 2363, 13, 1230.

Berechnet:	Gefunden:	
für $(C_{12}H_{12}N_2S_2)$. 2 HCl:	I	II
S = 19 . 93 %	19 . 66 %	
Cl = 22 . 11 %		21 . 85 %

3. Reduktion von o-Nitrorhodanbenzol an Bleikathode in schwefelsaurer Lösung zum μ-Amino-Benzothiazol.

Der Elektrolysier-Apparat ist derselbe wie er beim Versuch Nr. 1 beschrieben ist. 4,5 grm o-Nitro-Rhodanbenzol werden in 175 cm^3 doppeltnormaler alkoholischer Schwefelsäure in der Wärme gelöst und in den Kathodenraum eingegossen; es wird bei einer Kathodenoberfläche von ca. 60 cm^2 mit 1,5 Ampères und $^5/_4$ der berechneten Strommenge elektrolysiert. Die geringe Ausscheidung von unverändertem Nitrorhodanbenzol, die auch durch energisches Rühren nicht vermieden werden konnte, wird zunächst abfiltriert, und dann der Alkohol im Vacuum bis zu zwei Drittel abdestilliert. Die Lösung wird dann stehen gelassen, worauf sich nach ca. 1 Tage glänzende schieferig aussehende Krystalle von μ-Aminobenzothiazol absetzen. Dieselben werden im Gooch-Tiegel abgesaugt und aus viel heissem Wasser umkrystallisiert. Mit Chlorkalk gibt die wässrige Lösung eine dunkelviolette Farbreaktion. Sm 129° C (*Hofmann* 129°, *Fromm* 132°, *H. Müller* 129—130°).

Analysen:

0,1869 grm Substanz gaben 0,2889 grm $BaSO_4$ *

Berechnet für	
$C_7H_6N_2S$	Gefunden
S = 21 . 33 %	21 . 22 %

* Die Schwefelbestimmungen wurden im Verlauf der ganzen Arbeit, ausser wo es speziell bemerkt wurde, nach der Methode von *H. Pringsheim*[1]) die von *Ph. Sjöstedt*[2])

[1]) *H. Pringsheim*, Ber. **41**, 4267.

[2]) *Ph. Sjöstedt*, Diss. Basel 1911, pag. 33.

etwas modifiziert wurde, durchgeführt. Die abgewogene Substanz wird mit je nach dem Kohlenstoffgehalt variierten Mengen von Natriumsuperoxyd in einem Nickeltiegel mittelst eines glühenden Eisenstabes zur Reaktion gebracht, der enthaltene Schwefel zu Schwefelsäure oxydiert, und der Tiegel in eine Schale ausgewaschen. Nach Ansäuern mit Salzsäure und Filtration von unverbrannten Kohlepartikelchen wird in der gewohnten Weise die Schwefelsäure bestimmt.

4. Reduktion von o-Nitrorhodanbenzol an Kupferkathode in schwefelsaurer Lösung zum Sulfat des 2-Amino-1-Rhodan-5-phenols.

Der Elektrolysierapparat ist derselbe wie in Nr. 1 mit der Ausnahme, dass als Rührer und Kathode statt des gegossenen Bleikolbens ein aus Kupfermetall gedrehter Kupferkolben von der gleichen Gestalt angewandt wird. 4,5 grm o-Nitrorhodanbenzol werden, in 250 cm^3 doppeltnormaler Schwefelsäure gelöst, in dem wie angegeben modifizierten Elektrolysierapparat bei einer Kathodenoberfläche von 80 cm^2 mit 1.5 Ampère und $^5/_4$ der berechneten Strommenge elektrolysiert. Nach beendeter Reaktion wird der Elektrolyt zur Entfernung kleiner Verunreinigungen filtriert, und dann im Vacuum eingedampft, bis fast nur noch konzentrierte Schwefelsäure übrig bleibt. Diese Lösung wird zur Krystallisation am vorteilhaftesten an einem kühlen Orte stehen gelassen, worauf eine reichliche Krystallisation des gewünschten Sulfates stattfindet; dasselbe wird im Gooch-Tiegel möglichst trocken abgesogen und dann auf einem Tonteller von der noch anhaftenden Schwefelsäure befreit. Das Sulfat ist so ungemein leicht löslich in Wasser, dass es nicht daraus umkrystallisiert werden kann. Es bildet aus dem Elektrolyten krystallisiert rein weisse verfilzte Nädelchen. Wenn man zu einer Probe dieser Kryställchen im Reagenzglas einen Tropfen Wasser hinzufügt, so bildet sich sofort eine Lösung, die aber bei etwelchem Schütteln wieder erstarrt; bei weiterem

Hinzufügen von Wasser löst sich die krystallinische Masse sofort wieder. Vermutlich ist das ausgefallene Salz das neutrale Salz, das aber offenbar ebenso leicht löslich ist wie das saure.

Analysen:

1. H_2SO_4 Bestimmung durch Fällen einer wässrigen Lösung des Sulfats mit Chlorbaryum.
   0,2158 grm Substanz gaben 0,1804 grm $BaSO_4$.
2. Gesamtschwefelbestimmung nach H. Pringsheim.
   0,4160 grm Substanz gaben 0,6858 grm $BaSO_4$.

Berechnet für	Gefunden	
$(C_7H_6ON_2S)\ H_2SO_4 + 1\,H_2O$	I	II
1. $H_2SO_4 = 34{,}75\,\%$	34,40 %	
2. $S = 22{,}60\,\%$		22,30 %

Zur Bestimmung des Krystallwassergehaltes wurde das Sulfat zunächst bei 100° auf Gewichtskonstanz gebracht. Beim Erwärmen auf 110° C beginnt das Salz sich unter starkem Anschwellen zu zersetzen, bevor das Krystallwasser abgegeben ist.

5. Reduktion von o-Nitrorhodanbenzol an Kupferkathode in salzsaurer Lösung zum Chlorhydrat des 1-Rhodan-2,5-Aminophenols.

4,5 grm Substanz (o-Nitrorhodanbenzol) werden gelöst in 250 cm^3 doppelt-normaler Salzsäure, dargestellt durch Einleiten von Salzsäuregas in Alkohol, und in der genau gleichen Weise wie in schwefelsaurer Lösung elektrolysiert. Während der Elektrolyse scheidet sich schon teilweise das weisse krystalline Chlorhydrat aus, das nach vollendeter Reaktion abfiltriert wird. Der Rest des Elektrolyten wird im Vacuum bis beinahe zur Trockne verdampft und das sich ausscheidende Chlorhydrat abgesaugt. Es kann aus verdünnter Salzsäure umkrystallisiert und bei 50° getrocknet werden. Die Krystalle bilden rötlich weisse lange Nadeln.

Analysen:

1. 0,2264 gr Substanz gaben 0,1590 gr AgCl
2. 0,2622 gr Substanz gaben 0,1846 gr AgCl

Berechnet:	Gefunden:	
für $(C_7H_6ON_2S)$ HCl	I	II
HCl = 17,49 %	17,36 %	17,40 %

6. 1-Rhodan-2,5-Aminophenol.

Eine möglichst konzentrierte wässrige Lösung des Chlorhydrats von 1-Rhodan-2, 5-Aminophenol wird mit einem Überschuss einer konzentrierten Lösung von Natriumacetat versetzt, worauf sich die freie Base zunächst ölig ausscheidet; bald erstarren jedoch die Öltropfen und die überstehende Lösung wird klar und kann abgesaugt werden. Wenn etwas Kochsalz ausgefallen sein sollte, so wird dasselbe mit Wasser weggelöst. Die so erhaltene Base ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Tetrachlorkohlenstoff. Sie krystallisiert am besten aus einer konzentrierten alkoholischen Lösung, zu der vorsichtig bis zur Trübung Wasser zugesetzt wird. Die Kryställchen sind nicht rein weiss, sondern haben einen Stich ins Grüne. Sie zeigen einen Sm von 121°, bräunen sich jedoch schon bei ca. 40° C.

Analysen:

0,1616 gr Substanz gaben 0,2246 $BaSO_4$

Berechnet:	Gefunden:
für $C_7H_6ON_2S$	
S = 19,21 %	19,08 %

7. 1-Rhodan-2,5-Acetaminophenol.

3 gr Sulfat von 1-Rhodan-2, 5-Aminophenol werden mit 6 gr entwässertem Natriumacetat vermischt und dazu 10 cm^3 Essigsäure-Anhydrid gefügt; das Gemisch erwärmt sich von

selbst schon etwas; die Reaktion wird vollendet durch vorsichtiges Kochen (wenn zu stark erhitzt wird, so tritt starke Verfärbung und schliesslich Verkohlung ein). Schliesslich wird dieses Gemisch unter starkem Rühren in kaltes Wasser gegossen, das abgeschiedene Acetylderivat abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisiert; es krystallisiert in verfilzten Nadeln, ist nicht löslich in kaltem Wasser, wohl aber in kalter Natronlauge, und fällt aus dieser Lösung durch Ansäuern wieder krystallinisch aus. Sm. unter Zersetzung bei 206° C.

Analysen:

1. 0,1347 gr Substanz gaben 0,1484 gr $BaSO_4$
2. 0,1586 gr Substanz gaben bei 22° C. 755,6 mm Druck 19,4 cm^3 Stickstoff

Berechnet:	Gefunden:	
für $C_9H_8O_2N_2S$	I	II
1. S = 15,38 %	15,13 %	
2. N = 13,47 %		14,06 %

8. 2-Acetamino-1-Rhodan-5-phenolacetat.

1 gr des in No. 7 beschriebenen Monoacetylderivates wird mit ca. 3 gr entwässertem Natriumacetat und mit 10 cm^3 Essigsäureanhydrid verrieben, und das Gemisch am Rückflusskühler 2 Stunden bei 165° 170° im Oelbad erhitzt und nach dem Erkalten in Eiswasser gegossen und geschüttelt (wenn das heisse Gemisch in Wasser gegossen wird, so tritt Verseifung und damit Verharzung ein); es scheidet sich eine anfänglich braune Substanz aus, die durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt wird. Die Krystalle bleiben jedoch immer bräunlich, da offenbar das Diacetylderivat Farbstoffe aus der Lösung fixiert und darum immer stärker gefärbt ist als das Monacetylderivat. Der Schmelzpunkt liegt bei 183°; von 170° an tritt starke Bräunung ein. Das 2-Acetamino-1-Rhodan-5-phenolacetat ist in kalter Natronlauge nicht mehr löslich. Mit Natronlauge

gekocht geht es jedoch in Lösung unter Verseifung der Acetylgruppe am Phenolhydroxyl, und aus dieser Lösung fällt durch Ansäuern das 1-Rhodan-2, 5-Acetaminophenol vom Schmelzpunkt 206° aus.

Analysen:

1. 0,2155 gr Substanz gaben 0,2045 gr $BaSO_4$
2. 0,2584 „ „ gaben bei 22,5° und 752 mm 25,75 cm^3 N

Berechnet:	Gefunden:	
für $C_{11}H_{10}O_3N_2S$	I	II
S = 12,81%	12,73%	—
N = 11,20%	—	11,39%

9. 2-Acetamino-1-Rhodan-5-phenolmethylaether.

1 grm. des 1-Rhodan-2, 5-Acetaminophenols wird in 25 cm^3 doppelt normaler Natronlauge gelöst und mit frisch destilliertem Di-Methylsulfat versetzt, jedoch so, dass die Lösung noch alkalisch bleibt. Das Gemisch erwärmt sich von selbst, es kann jedoch durch mässiges Kochen eine zeitlang im Sieden erhalten werden; der Methylaether fällt dann in dicken Flocken aus. Er wird abgesaugt und aus heissem Wasser umkrystallisiert. Aus letzterem krystallisiert er in verfilzten Nädelchen, die schön weiss glänzen und den Sm 81° zeigen. Der Methyläther ist ausserdem noch löslich in Alkohol und in Äther.

Analyse:

0,1590 grm Substanz gaben 0,1643 grm $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{10}H_{10}O_2N_2S$	
S = 14,41%	14,19%

10. 1-Rhodan-5-oxybenzol-2-azo-β-Naphthol.

4 gr des Sulfats von 1-Rhodan-2, 5-Aminophenol werden gelöst in 20 cm^3 Wasser und 20 cm^3 doppeltnormaler Schwefelsäure und bei 0° C unter starkem Rühren mit 1 gr Natriumnitrit diazotiert, bis keine freie salpetrige Säure mehr nachgewiesen werden kann. Die Diazoniumlösung wird dann ebenfalls unter starkem Rühren in 1 gr β-Naphthol, gelöst in 40 cm^3 doppeltnormaler Natronlauge, eingetragen. Die Fällung des Farbstoffes erfolgt erst nach einiger Zeit und in nicht sehr guter Ausbeute. Der Farbstoff ist löslich in konz. Salzsäure mit violettroter Farbe, ferner in Alkohol und in Eisessig; aus letzterem wird er am besten umkrystallisiert: die Krystalle haben starken Glanz und ziegelrote Farbe. Sm 130° C.

Analyse:

0,1841 gr Substanz gaben 0,1293 gr $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{17} H_{11} O_2 N_3 S$	
S = 9,96 %	9,65 %

11. Reduktion von Para-Nitrorhodanbenzol an Bleikathoden in salzsaurer Lösung zum p-Rhodananilin-Chlorhydrat.

4,5 gr Para-Nitrorhodanbenzol werden gelöst in 300 cm^3 doppeltnormaler alkoholischer Salzsäure und analog der Reduktion von ortho-Nitrorhodanbenzol im *Bernoulli*-schen Apparate mit $2^1/_2$ Ampère auf 60 cm^2 Kathodenfläche und mit $^5/_6$ der berechneten Strommenge elektrolysiert. Der Elektrolyt wird zusehends heller gelb und ist schliesslich nur noch schwach gefärbt. Nachdem er von kleinen Verunreinigungen durch Filtration befreit ist, fällt schon vor dem Erkalten das gewünschte Chlorhydrat aus; immerhin empfiehlt es sich zur Erzielung einer besseren Ausbeute die Lösung etwas einzuengen. Das ausgefallene Chlorhydrat

lässt sich am besten aus Salzsäuregas-haltigem Alkohol umkrystallisieren.

Analysen:

1. 0,1180 gr Substanz gaben 0,0938 gr AgCl
2. 0,1405 „ „ „ 0,1135 „ AgCl
3. 0,2174 „ „ „ 0,2689 „ $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:		
für $(C_7H_6N_2S)HCl$	I	II	III
Cl = 19,03 %	19,97 %	19,65 %	—
S = 17,16 %	—	—	16,96 %

12. p-Rhodanacetanilid.

1,2 gr p-Rhodananilin-Chlorhydrat werden mit ca. 3 gr entwässertem Natriumacetat in der Reibschale verrieben und dann in einem Kölbchen mit 10 cm^3 Essigsäureanhydrid übergossen. Es findet schon so eine geringe Erwärmung statt. Die dickflüssige Masse wird sodann kurze Zeit auf die Siedetemperatur des Essigsäureanhydrids erwärmt und schliesslich in Eiswasser gegossen, um das p-Rhodanacetanilid abzuscheiden. Dasselbe ist leicht löslich in Alkohol, etwas schwerer in Chloroform; es ist nicht löslich in Wasser, Benzol oder Toluol. Das mehrfach aus Chloroform umkrystallisierte p-Rhodanacetanilid schmilzt bei 180° C; es ist nicht mehr löslich in Alkali, wird jedoch durch Kochen damit verseift, und gibt dann eine Suspension eines dunklen Öles.

Analysen:

1. 0,1985 gr Substanz gaben 0,4073 gr CO_2
2. 0,1985 „ „ „ 0,0812 „ H_2O
3. 0,1608 „ „ „ 0,1959 „ $BaSO_4$

Berechnet:	Gefunden:		
für $C_9H_8ON_2S$	I	II	III
C = 56,25 %	55,96 %		
H = 4,16 %		4,58 %	
S = 16,66 %			16,82 %

13. Dithioacetanilid aus p-Rhodanacetanilid.

2,5 gr p-Rhodanacetanilid werden mit gesättigtem alkoholischem Ammoniak übergossen und mit Schwefelwasserstoffgas behandelt; es tritt sofort eine tiefe Rotfärbung ein. Es wird nun solange Schwefelwasserstoff eingeleitet, bis alles vollständig in Lösung gegangen ist. Diese Lösung wird dann mit Wasser bis zur Trübung verdünnt und gekocht, bis kein Geruch nach Schwefelwasserstoff resp. Schwefelammonium mehr wahrgenommen werden kann. Bleiacetat darf mit einer Probe nur noch eine orangegelbe Fällung von Bleithiophenol bewirken und darf keinen schwarzen Bleisulfidniederschlag mehr ergeben. Die nun gelb gewordene Lösung, die p-Acetamino-thiophenol enthält, wird mit Eisenchlorid-Lösung versetzt zur Oxydation zum entsprechenden Disulfid. Die Lösung färbt sich sofort tief rot infolge der Anwesenheit von SCN'Jonen, und allmählich fällt das Disulfid als bräunlich weisser Niederschlag aus; derselbe wird abfiltriert; er löst sich in heissem Alkohol und Eisessig; aus letzterem wird er umkrystallisiert. Das so erhaltene Para-Acetanilid-disulfid oder nach *E. B. Schmidt* (Ber. 11,1171) Dithioacetanilid schmilzt bei 218° (Schmidt 215° 217°). Es krystallisiert in grauweissen Blättchen. In Wasser ist es unlöslich, löst sich aber in wässrigen Säuren beim Kochen, infolge Verseifung zum Anilindisulfid. Diese Beobachtungen stimmen mit denjenigen *Schmidts* überein; ausserdem wurde noch eine Schwefelbestimmung durchgeführt

Analyse:

0,2135 gr Substanz gaben 0,2961 gr $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{16}H_{16}O_2N_2S_2$	
S = 19,27 %	19,05 %

14. Reduktion von p-Nitrorhodanbenzol an Kupferkathoden in salzsaurer Lösung zum p-Rhodanazoxybenzol.

4,5 gr p-Nitrorhodanbenzol werden in 300 cm^3 alkoholischer doppeltnormaler Salzsäure mit $1^1/_2$ Ampères auf 60 cm^2 Kathodenoberfläche in dem früher beschriebenen Apparat elektrolysiert. Die Lösung wird stark gelb und trübt sich; nach ca. einer Stunde scheidet sich der gelbe Azoxykörper aus, dessen Menge bei weiterem Elektrolysieren sich vermindert, indem dann daraus das Para-Rhodananilin entsteht. Wenn das Maximum der Ausscheidung erreicht ist, wird die Elektrolyse unterbrochen und der Azoxykörper abgesaugt. Er wird am besten aus heissem Alkohol umkrystallisiert und bildet dabei sehr kleine schön orangegelbe Kryställchen vom Sm 170°—171°. Mit konzentrierter Schwefelsäure gibt er nach kurzem Stehen eine tief rot-violette Lösung. Das p-Rhodanazoxybenzol ist weder in verdünnten Säuren noch in kalten Alkalien löslich; beim längeren Kochen mit Natronlauge wird es gelöst, offenbar indem die Rhodangruppen angegriffen werden.

Analysen:

1. 0,1309 gr Substanz gaben 0,1905 gr $BaSO_4$
2. 0,1328 „ „ „ 21,2 cm^3 Stickstoff bei 24° und 752 mm Druck.

Berechnet:	Gefunden:	
für $C_{14}H_8ON_4S_2$	I	II
S = 20,51 %	19,98 %	
N = 17,94 %		18,20 %

Aus der Mutterlauge des Azoxykörpers kann durch Eindampfen der Lösung im Vacuum eine kleine Menge p-Rhodananilin-chlorhydrat gewonnen werden.

15. p-Rhodananilin aus p-Rhodanazoxybenzol durch elektrolytische Reduktion.

1,2 gr p-Rhodanazoxybenzol werden in 150 cm^3 alkoholischer doppeltnormaler Salzsäure gelöst und unter Innehaltung genau derselben Bedingungen, wie sie zur Bildung des Azoxyrhodanbenzols selbst erforderlich sind, elektrolysiert. Die Lösung, die anfänglich dunkelgelb ist, entfärbt sich stark, indem das gefärbte Azoxyderivat in das farblose p-Rhodananilin übergeht; eine quantitative Reduktion kann jedoch mit der berechneten Strommenge nicht erzielt werden. Vom unveränderten Azoxykörper wird nun abfiltriert und das Filtrat etwas eingeengt, worauf das Chlorhydrat von p-Rhodananilin auskrystallisiert. Zur Identifizierung mit dem früher erhaltenen Chlorhydrat wurde es in der gleichen Weise, wie in No. 12 beschrieben, acetyliert, und ein identisches Acetylderivat vom Sm. 181°—182° erhalten.

16. Allgemeines zur elektrolytischen Reduktion von 2,4-Dinitrorhodanbenzol.

Beim Dinitrorhodanbenzol hat man mit der Schwierigkeit zu rechnen, dass die Löslichkeit des zu reduzierenden Stoffes gering ist. Man kann deshalb nur in verdünnter alkoholischer mit konzentrierter Schwefelsäure bezw. mit Salzsäuregas versetzter Lösung arbeiten und muss grossflächige Kathoden anwenden; um die Lösung tüchtig durchzumischen, ist wenigstens bei vollständiger Reduktion ein grosser Stromüberschuss mit der ihn begleitenden lebhaften Gasentwicklung notwendig, und wenn gleichzeitig eine nicht zu niedrige Stromdichte gewählt wird, so erhält die entwickelte Stromwärme den Alkohol immer nahe dem Siedepunkt, wodurch das Ausfallen unangegriffenen Dinitrorhodanbenzols vermieden wird. Infolge der grossen Flüssigkeitsvolumina und der dadurch bedingten grossen Kathodenoberflächen muss die Apparatur, die zu den bisher beschriebenen Reduktionsver-

suchen benützt worden ist, etwas modifiziert werden. Der Elektrolysier-Apparat besteht zu innerst aus einer S-förmig gebogenen Bleiblechanode. Dieselbe taucht in doppeltnormale wässrige Schwefelsäure. Die Schwefelsäure ist enthalten in einem Tonzylinder, der seinerseits in einem ziemlich hohen Becherglas steht. Es muss darauf geachtet werden, dass die Bleianode die Wandung des Tonzylinders nicht berührt, da sonst infolge der zu geringen Flüssigkeitsschicht bei der hohen Stromdichte Überhitzung eintritt. Zwischen Tonzelle und Becherglas befindet sich die Kathodenflüssigkeit, in welche ein möglichst grossflächiges durchlochtes Bleiblech (bezw. Kupferdrahtnetz) als Kathode eintaucht. Ein hohes Becherglas ist günstig, weil dessen Wandung für die entweichenden Dämpfe des siedenden Alkohols einigermassen als Kühler wirkt. — Während der Elektrolyse wird vorteilhafterweise hie und da mit einem Glasstab die Kathodenflüssigkeit gerührt.

17. Reduktion des 2,4-Dinitrorhodanbenzols an Bleikathoden in schwefelsaurer Lösung zum 4-Amino-5-oxy-μ-Aminothiazol-sulfat.

5 gr 2,4-Dinitrorhodanbenzol werden am Rückflusskühler in 380 cm^3 Alkohol gelöst und dazu 20 cm^3 konzentrierte Schwefelsäure gefügt. Die Lösung wird heiss in den oben beschriebenen Elektrolysierapparat gegossen und mit 8 — 9 Ampères auf 240 cm^2 Kathodenfläche elektrolysiert. Der Elektrolyt wird anfänglich ganz dunkelbraun und undurchsichtig; im Verlaufe der Reduktion wird er jedoch langsam heller und schliesslich ganz hellgelb und klar. Dieser Zustand wird ungefähr nach dem Durchleiten von 26 bis 27 Ampère-Stunden erreicht.

Wenn zuviel Alkohol verdampft, so kann solcher nachgegossen werden. Der Strom wird nun unterbrochen und der hellgelbe Elektrolyt durch Filtration von kleinen Verunreinigungen befreit und dann zum Abkühlen und zur

Krystallisation des Sulfats von 4-Amino-5-oxy-μ-Aminobenzothiazol stehen gelassen. Wenn auch die Krystallisation etwas langsam verläuft, so empfielt es sich doch nicht die Lösung zu konzentrieren, da dabei die leicht veränderliche Base am Luftsauerstoff oxydiert wird, wodurch Dunkelfärbung und starke Verunreinigung veranlasst wird. Das Sulfat krystallisiert in feinen weissen Nadeln; es ist löslich in Wasser und kann aus verdünnter Essigsäure oder verdünnter Schwefelsäure umkrystallisiert werden; doch muss auf alle Fälle langes Erwärmen vermieden werden, da es sich sonst stark färbt. Die schönsten, fast rein weissen Präparate werden erhalten, wenn man das direkt erhaltene Sulfat einfach mit Alkohol, in dem es ziemlich schwer löslich ist, am Rückflusskühler kocht, und so von Verunreinigungen befreit. Mit Natronlauge gibt es gelbe Lösung. Eisenchlorid verursacht in neutraler Lösung in der Kälte Braun-Färbung, beim Kochen wird die Lösung tief violett. Natriumhypochlorit erzeugt braune Fällung, ebenso Kaliumferricyanid in alkalischer Lösung.

Analysen.

1. H_2SO_4-Bestimmung durch Fällen der wässrigen Lösung mit Chlorbaryum.

0,2185 gr Substanz gaben 0,1812 gr $BaSO_4$

2. Gesamtschwefel-Bestimmung nach Pringsheim.

0,1665 gr Substanz gaben 0,2730 gr $BaSO_4$

Berechnet:	Gefunden:	
für $(C_7H_7ON_3S)H_2SO_4$	I	II
H_4SO_2 = 35,15%	35,01%	
Gesamt-S = 22,94%		22,53%

18. Reduktion von 2,4-Dinitrorhodanbenzol an Bleikathoden in salzsaurer Lösung zum Chlorhydrat des 4-Amino-5-oxy-μ-Aminothiazol.

4,5 gr 2,4-Dinitrorhodanbenzol werden in 300 cm^3 doppeltnormaler alkoholischer Salzsäure (dargestellt durch

Einleiten von getrocknetem Salzsäuregas in Alkohol) gelöst, und in dem in No. 16 beschriebenen Apparat an einer Bleikathode mit 8 Ampères auf 240 cm^2 Kathodenfläche analog der Reduktion in schwefelsaurer Lösung elektrolysiert. Die anfängliche Dunkelfärbung verschwindet, nachdem ca. 28 Ampère-Stunden durchgeleitet worden sind, vollständig; der Elektrolyt ist bernsteingelb gefärbt und wird nach Unterbrechung der Elektrolyse filtriert, und zur Krystallisation stehen gelassen. Nach längerer Zeit (ca. 24 Stunden) krystallisiert das Chlorhydrat des 4-Amino-5-oxy-μ-Aminobenzothiazols in grünlich-weissen spitzen Nadeln aus. Es ist äusserst leicht in Wasser löslich, und die Bedingungen zur Ausscheidung aus der alkoholischen elektrolytischen Lauge scheinen sehr eng begrenzt zu sein; es konnte deshalb nicht gut umkrystallisiert werden. Es zeigt in neutraler Lösung dieselben Reaktionen mit Eisenchlorid und Ferricyankalium wie das in No. 17 beschriebene entsprechende Sulfat.

Analysen:

1. HCl-Bestimmung, durch Fällen einer wässrigen mit Salpetersäure angesäuerten Lösung mit Silbernitrat
   0,1965 gr Substanz gaben 0,2232 gr AgCl
2. HCl-Bestimmung nach Pringsheim
   0,2278 gr Substanz gaben 0,2580 gr AgCl
3. 0,2095 gr Substanz gaben 0,1905 gr $BaSO_4$

Berechnet:	Gefunden:		
für $(C_7H_7ON_3S).2HCl$	I	II	III
HCl = 28,69%	28,90%	28,82%	
S = 12,61%			12,49%

19. 4-μ-Diacetamino-5-oxybenzothiazol (1,2).

4,5 gr des Sulfates von 4-Amino-5-oxy-μ-Aminobenzothiazol (1,2) werden mit ca. 8 gr entwässertem Natriumacetat vermischt und mit Essigsäureanhydrid versetzt. Das Gemisch erwärmt sich von selbst und wird während ca. $^1/_4$ Stunde gerade auf der Siedetemperatur des Essigsäureanhydrids er-

halten, wobei man eine allzu starke Bräunung vermeiden sollte; es wird dann in Wasser gegossen und das abgeschiedene Acetylderivat abgesaugt. Das 4-μ-Diacetamino-5-oxy-benzothiazol (1,2) wird umkrystallisiert, indem es zunächst in möglichst wenig Eisessig gelöst und dann mit heissem Wasser bis zur Trübung versetzt wird. Es ist auch möglich dieses Acetylderivat in geringerer Ausbeute durch blosses Kochen mit Essigsäureanhydrid zu bekommen. Es bildet weisse Nadeln vom Sm 268°. Es ist löslich in heissem Wasser und in Alkohol, und löst sich infolge seiner nicht acetylierten Hydroxylgruppe auch in kaltem Alkali.

Analysen:

1. 0,2187 gr Substanz gaben 0,1887 gr $BaSO_4$
2. 0,2427 gr „ „ bei 24° C und 742 mm Druck 33,5 cm^3 Stickstoff

Berechnet:	Gefunden:	
für $C_{11}H_{11}O_3N_3S$	I	II
S = 12,07%	11,85%	—
N = 15,85%	—	15,49%

20. 4-Acetamino-5-Methoxy-μ-Aminobenzothiazol (1,2).

1 gr 4-μ-Diacetamino-5-oxy-benzothiazol (1,2) wird in 20 cm^3 doppeltnormaler Natronlauge gelöst und mit 2 gr frisch destilliertem Di-Methylsulfat langsam versetzt; es entsteht von selbst eine starke Erwärmung und zugleich eine Ausscheidung des Methylaethers; es wird nun zur Vollendung das ganze Gemisch noch eine zeitlang gekocht und dann der Methylaether abgesaugt; er wird am besten aus verdünnter Essigsäure umkrystallisiert. Das 4-Acetamino-5-Methoxy-μ-Aminobenzothiazol (1,2) ist löslich in heissem Wasser. In kaltem Alkali ist es nicht mehr löslich, wohl aber schon in verdünnten Säuren. Es bildet weisse Nadeln und schmilzt bei 257°—258° C.

Analysen:

0,1932 gr Substanz gaben 0,1884 gr $BaSO_4$

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{10}H_{11}O_2N_3S$	
$S = 13{,}50\,\%$	$13{,}39\,\%$

21. Reduktion von 2-4-Dinitrorhodanbenzol an Kupferkathoden in schwefelsaurer Lösung zum Sulfat des 2-Amino-4-Nitro-1-Rhodan-5-phenols.

4,4 gr ($^1/_{50}$ Mol) Dinitrorhodanbenzol werden am Rückflusskühler in 380 cm^3 Alkohol gelöst, dazu 15 cm^3 konzentrierte Schwefelsäure vorsichtig zugefügt, und die Lösung in den Elektrolysier-Apparat gegossen. Der letztere ist von gleicher Beschaffenheit wie er in Nr. 16 beschrieben ist. Elektrolysiert wurde mit 8—9 Ampères auf eine Kathodenfläche von 150 cm^2. Der anfänglich hellgelbe Elektrolyt wird dunkel und bald scheidet sich in voluminösen gelben Flocken das Sulfat des 2-Amino-4-Nitro-1-Rhodan-5-phenols aus. Nachdem ca. 10 Ampèrestunden eingeleitet worden sind d. h. beinahe das fünffache der berechneten Strommenge (2,16 Ampèrestunden) ist das Maximum der Abscheidung erreicht; wenn weiter elektrolysiert wird, so verringert sich die Ausbeute an gelbem Sulfat. Die Elektrolyse wird also unterbrochen und das gelbe Sulfat abgesaugt. Da es in den meisten Lösungsmitteln ungemein schwer löslich ist, so kann es nicht umkrystallisiert werden. Zur Reinigung wird es mit Alkohol einen Tag lang am Rückflusskühler gekocht, um das eingeschlossene unveränderte Dinitrorhodanbenzol zu extrahieren. In Wasser ist das Sulfat immerhin so weit löslich, dass der SO_4'' Jonen-Nachweis mit Chlorbaryum durchgeführt werden kann. In Natronlauge löst es sich mit tief roter Farbe und wird durch verdünnte Säuren wieder hellgelb ausgefällt; in konzentrierter Schwefelsäure entsteht eine purpurrote Lösung, die beim Verdünnen mit Wasser

wieder das unveränderte Salz ausfallen lässt. Auffallend ist, dass das Sulfat in den weitaus meisten Fällen amorph erhalten wird; dieser Umstand hat auch lange die Natur des Körpers als Salz verborgen. Wenn es krystallinisch ausfällt, so bildet es goldgelbe breite Nädelchen. Die amorphe Modifikation hat eine grüngelbe Farbe.

Analysen:

1. 0,2505 gr Substanz gaben 0,3171 gr CO_2 und 0,0435 gr H_2O.
2. 0,2382 gr Substanz gaben 0,2983 gr CO_2 und 0,0480 gr H_2O.
3. 0,1926 gr Substanz gaben (nach Pringsheim-Sjöstedt) 0,2536 gr $BaSO_4$.
4. 0,1504 gr Substanz gaben (nach Pringsheim-Sjöstedt) 0,1983 gr $BaSO_4$.
5. 0,1683 gr Substanz gaben (nach Pringsheim-Sjöstedt) 0,2081 gr $BaSO_4$.
6. 0,2238 gr Substanz gaben 34,2 cm^3 Stickstoff bei 19° und 732,5 mm Druck.
7. 0,1967 gr Substanz gaben 29,4 cm^3 Stickstoff bei 19° und 733,5 mm Druck.
8. 0,1836 gr Substanz gaben 27,1 cm^3 Stickstoff bei 16° und 739 mm Druck.
9. 0,1803 gr Substanz gaben bei direkter Fällung in salzsaurer Lösung 0,0551 gr $BaSO_4$.

Berechnet:

für $(C_7H_5O_3N_3S)_8 . H_2SO_4$

C = 34,45 %
H = 2,34 %
Gesamt-S = 17,53 %
N = 17,24 %
H_2SO_4 = 13,42 %

Gefunden:

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
34,34	34,15	—	—	—	—	—	—	—
1,95	2,25	—	—	—	—	—	—	—
		18,09	17,43	17,38		—		
	—	—	17,63	—	—	—	—	
	—	—	—	—	17,22	16,88	16,95	—
—	—	—	—	—	—	17,02	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	13,46

Zur Ausbeutebestimmung wurden eine Anzahl Elektrolysen angesetzt mit veränderten Stromdichten und variiertem Säuregehalt; die Resultate dieser Versuche sind in der nachstehenden Tabelle notiert:

Angewandte Subtanz	Stromstärke in Ampère	Stromdichte in Amp/cm²	Schwefelsäuregehalt in cm³	Ausbeute in gr
4,5 gr Substanz gelöst in 370 cm³ Alkohol	1,5	0,01	30 cm³	0,7
	3,0	0,02		0,6
	6,0	0,04		0,4
	12,0	0,08		0,5
	12,0	0,08	15 cm³	1,2
	9,0	**0,06**		**1,5**
	6,0	0,04		0,6
	3,0	0,02		1,2
	1,5	0,01		0,8
	6	0,04	60 cm³	schlecht

22. 2-Acetamino-4-nitro-1-rhodan-5-phenolacetat.

2 gr des Sulfats von 2-Amino-4-Nitro-1-Rhodan-5-phenol werden mit 5 gr entwässertem Natriumacetat innig gemischt,

und mit 20 cm^3 Essigsäureanhydrid gekocht; das Gemisch wird in Wasser gegossen und ein gelber Körper abgeschieden, der aber, nachdem er abgesaugt worden ist, amorph erscheint und hellgelbe neben dunkelgelben Partieen enthält. Diese Fällung wird nun wieder in siedendem Essigsäureanhydrid gelöst und weiter gekocht und hierauf filtriert und zur Krystallisation stehen gelassen. Das 2-Acetamino-4-nitro-1-rhodan-5-phenolacetat scheidet sich nach einiger Zeit in mikrokrystallinischer Form aus. Man darf ja nicht etwa mit Wasser fällen, sondern muss die aus der Essigsäureanhydridlösung abgesaugten Krystalle im Vacuumexsiccator über Kali trocknen und in diesem Zustand analysieren. Der Körper zeigt eine hellgelbe Farbe, die jedoch an der Luft schnell dunkler wird, offenbar infolge partieller Verseifung. Auf derselben leichten Verseifbarkeit beruht auch die scheinbare Löslichkeit in kalter Natronlauge.

Analysen:

1. 0,1697 gr Substanz gaben 0,1348 gr $BaSO_4$.
2. 0,1922 gr Substanz gaben 24,2 cm^3 Stickstoff bei 20° und 747 mm Druck.

Berechnet:	Gefunden:	
für $C_{11}H_9O_5N_3S$	I	II
S = 10,84 %	10,91 %	
N = 14,23 %		14,42 %

23. Reduktion von 2-4-Dinitrorhodanbenzol an Kupferkathoden in schwefelsaurer Lösung zum Sulfat des 2-4-Diamino-1-rhodan-5-phenols.

Die Elektrolyse wird in genau gleicher Weise angesetzt, wie es in Nr. 21 beschrieben ist. Es wird mit 8—9 Ampères auf 150 cm^2 Kathodenfläche elektrolysiert und im ganzen 25 Ampèrestunden durchgeleitet, d. h. ca. die fünffache der zur totalen Reduktion von Dinitrorhodanbenzol berechneten Strommenge. Die Elektrolyse wird nun unterbrochen und

das ausgeschiedene gelbe Sulfat abfiltriert. Aus dem Filtrat fällt nach kurzer Zeit schon ein rötlich-weisser voluminöser Niederschlag aus, der das gewünschte Sulfat ist. Dasselbe wird abgesaugt und aus Alkohol unter Zusatz von doppeltnormaler wässriger Schwefelsäure umkrystallisiert. Das Salz kann kaum rein weis erhalten werden; es bildet gewöhnlich silbergraue glänzende kleine Blättchen. Mit Eisenchlorid entsteht in neutraler Lösung eine tief grünblaue tintenähnliche Färbung; Kaliumferricyanid gibt in essigsaurer Lösung eine krystallinische Fällung eines wahrscheinlich chinonartigen Körpers. Die diazotierte Base gibt mit β-Naphthol einen purpur-roten Azokörper.

Analysen:

1. H_2SO_4 Bestimmung durch Fällen der wässrigen Sulfatlösung mit Chlorbaryum.
   0,2000 gr Substanz gaben 0,1580 gr $BaSO_4$.
2. Gesamt-Schwefelbestimmung nach Pringsheim-Sjöstedt.
   0,3367 gr Substanz gaben 0,5342 gr $BaSO_4$.
3. 0,3961 gr Substanz gaben 50,3 cm^3 Stickstoff bei 21° und 739,0 mm Druck.

Berechnet:	Gefunden:		
für $(C_7H_7ON_3S).H_2SO_4.H_2O$	I	II	II
H_2SO_4 = 33,03 %	33,19 %	—	—
Gesamt-S = 21,58 %	—	21,88 %	—
N = 14,10 %	—	—	14,34 %

24. 2-4-Diacetamino-1-Rhodan-5-phenol.

3 gr des Sulfates von 2,4-Diamino-Rhodan-5-phenol werden mit ca. 5 gr entwässertem Natriumacetat und 10 bis 15 cm^3 Essigsäureanhydrid vermischt. Das Gemisch erhitzt sich von selbst allmählich stark unter Bräunung. Wenn sich alles gelöst hat, wird die Reaktionsflüssigkeit unter starkem Rühren in nicht zu viel Wasser gegossen, da das sich ausscheidende Acetylderivat in der sich bildenden verdünnten

Essigsäure löslich ist; das abgeschiedene Produkt wird abgesaugt und, um die Beimengungen an dreifach acetylierter Base zu entfernen, wird es mit verdünnter Natronlauge gekocht bis alles gelöst ist; dann ist man sicher, dass etwa vorhandenes 2,4-Diacetamino-1-Rhodan-5-phenolacetat an der Phenolestergruppe wieder verseift ist. Die Lösung wird filtriert und mit verdünnter Schwefelsäure gefällt, mit Alkohol am Rückflusskühler ausgekocht und getrocknet. Das trockene Präparat wird in wenig Eisessig gelöst, die Lösung filtriert und mit heissem Wasser bis zur eintretenden Trübung versetzt; man lässt möglichst langsam erkalten, dann krystallisiert ein einheitliches Produkt in feinen Nädelchen vom Sm 217°. Es ist schwer löslich in Alkohol, löst sich aber in warmer verdünnter Essigsäure; in der Kälte löst es sich in Alkalien.

Analysen:

0,2002 gr Substanz gaben 0,1744 gr $BaSO_4$.
0,1467 gr Substanz gaben 20,8 cm^3 Stickstoff bei 21° und 743 mm Druck.

Berechnet:	Gefunden:	
für $C_{11}H_{11}O_3N_3S$	I	II
S = 12,07 %	11,97 %	
N = 15,85 %		16,09 %

25. 2-4-Diacetamino-1-rhodan-5-phenolacetat.

2 gr des 2,4-Diacetamino-1-rhodan-5-phenols werden in der Siedehitze in ca. 15 cm^3 Essigsäureanhydrid gelöst, filtriert und zur Krystallisation stehen gelassen. Es krystallisiert nun in ganz ähnlichen bräunlich weissen Nadeln wie das in Nr. 24 beschriebene Diacetylderivat das 2,4-Diacetamino-1-rhodan-5-phenolacetat aus vom Sm 156° C. Das Derivat ist nicht löslich in kalter Natronlauge, wird aber durch Kochen damit an der Hydroxylgruppe verseift nnd geht dann in Lösung; durch verdünnte Säuren gefällt resultiert wieder das bei 217° schmelzende Acetylderivat.

Analysen:

1. 0,1767 gr Substanz gaben 0,1374 gr $BaSO_4$.
2. 0,1637 gr Substanz gaben 21,0 cm^3 Stickstoff bei 21° C und 747,2 mm Druck.
3. 0,1926 gr Substanz gaben 23,4 cm^3 Stickstoff bei 21° C und 745,5 mm Druck.

Berechnet:		Gefunden:	
für $C_{13}H_{13}O_4N_3S$	I	II	III
S = 10,43 %	10,68 %	—	—
N = 13,71 %	—	13,38 %	13,79 %

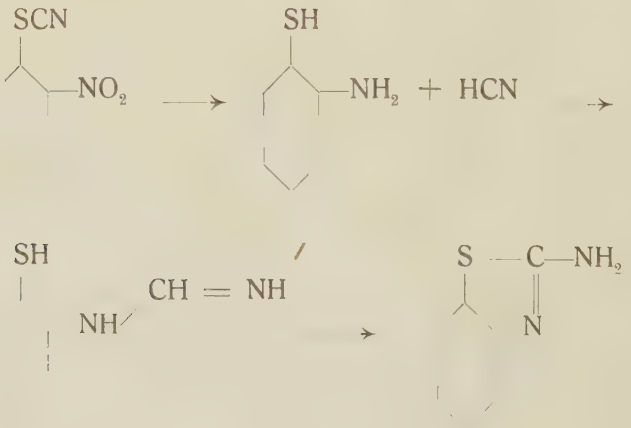
Zusammenstellung der Resultate.

I. Theoretische Ergebnisse.

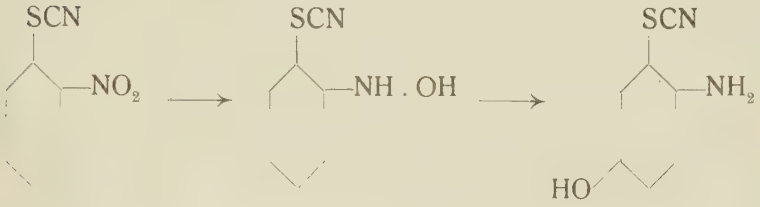
1. Die aromatische Rhodangruppe in Phenylrhodanid lässt sich durch die reduzierende Wirkung des elektrischen Stromes in Blausäure und die SH-gruppe spalten. In den nitrierten Rhodanbenzolen scheint sie jedoch gegen die Reduktionswirkung des Stromes viel widerstandsfähiger zu sein.

2. Bei der elektrolytischen Reduktion von ortho-nitrierten Rhodanbenzolen an Bleikathoden findet ein Thiazolringschluss statt, währenddem an Kupferkathoden bei totaler Reduktion o-Amino-Rhodanbenzole entstehen.

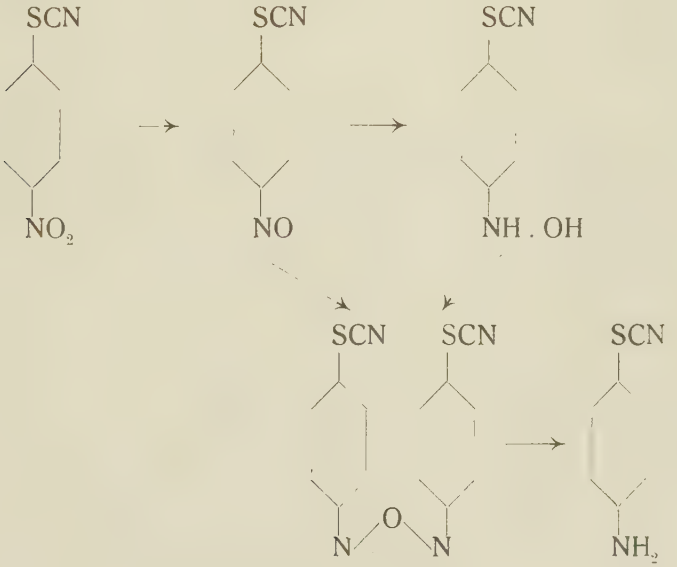
3. Bei der elektrolytischen Reduktion von o-Nitrorhodanbenzol an Bleikathoden entsteht neben dem ortho-Aminophenyldisulfid in der Hauptsache μ-Aminobenzothiazol; die Bildung des μ-Aminobenzothiazols erfolgt wahrscheinlich nach dem Schema:



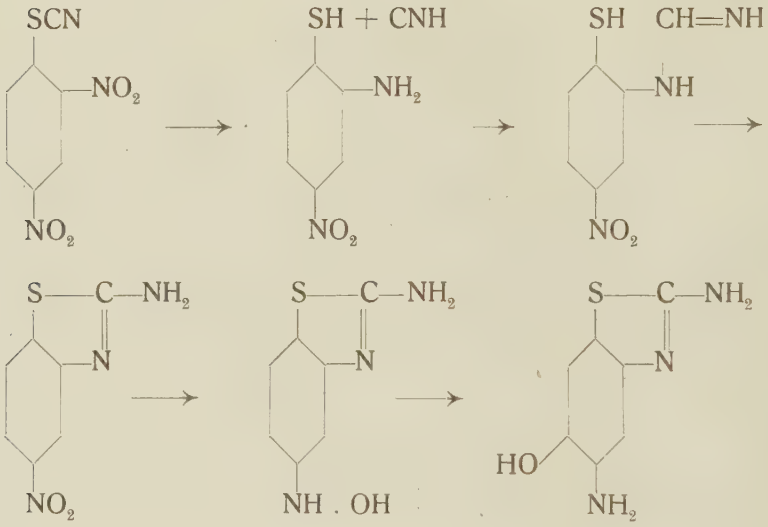
4. Bei der elektrolytischen Reduktion von o-Nitrorhodanbenzol an Kupferkathoden entsteht 1-Rhodan-2,5-Aminophenol nach dem Schema



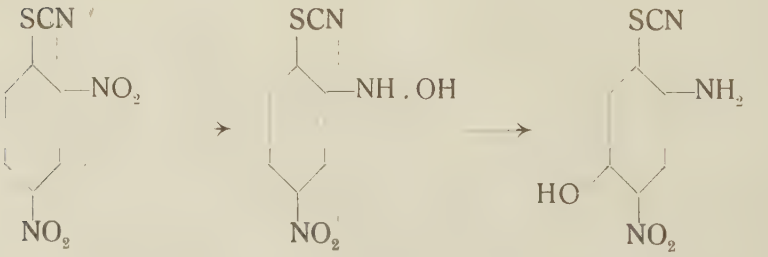
5. Bei der elektrolytischen Reduktion von p-Nitrorhodanbenzol entsteht p-Rhodananilin und zwar sowohl an Blei-, wie auch an Kupferkathoden. Währenddem an Bleikathoden p-Rhodananilin das einzig fassbare Produkt ist, so fällt an Kupferelektroden p-Azoxy-Rhodanbenzol als Zwischenprodukt aus nach dem Schema:

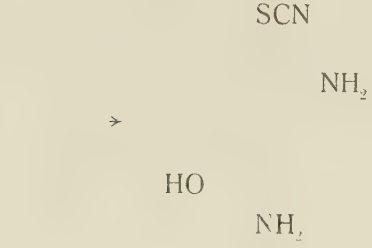


6. Bei der elektrolytischen Reduktion von 2-4-Dinitro-rhodanbenzol an Bleikathoden wird zunächst wie beim o-Nitro-rhodanbenzol der Thiazolring geschlossen; dann wird die para-ständige Nitrogruppe zum Hydroxylamin reduziert und dieses lagert sich in o-Stellung zum Amino-phenol um. Es resultiert das 4-μ-Diamino-5-oxy-benzothiazol nach dem Schema



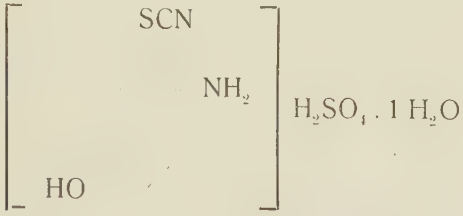
7. Bei der elektrolytischen Reduktion von 2-4-Dinitro-rhodanbenzol an Kupferkathoden entsteht als Zwischenprodukt 2-Amino-4-Nitro-1-Rhodan-5-phenol und als Endprodukt 2,4-Diamino-1-Rhodan-5-phenol nach dem Schema



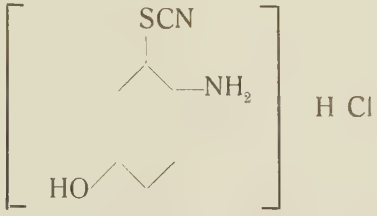


II. Neubeschriebene Körper.

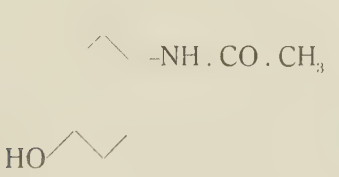
1. Sulfat des 2-Amino-1-Rhodan-5-phenols



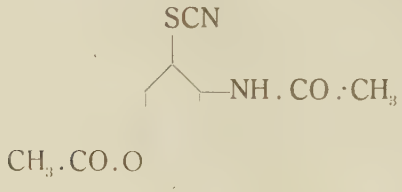
2. Chlorhydrat des 2-Amino-1-Rhodan-5-phenols



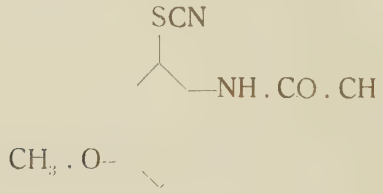
3. 2-Acetamino-1-Rhodan-5-phenol



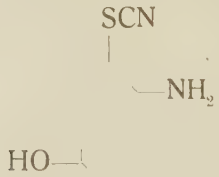
4. 2-Acetamino-1-Rhodan-phenolacetat.



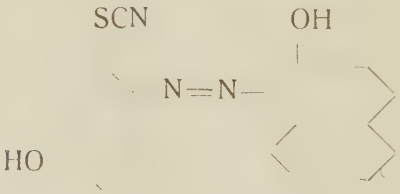
5. 2-Acetamino-5-Methoxy-1-Rhodanbenzol.



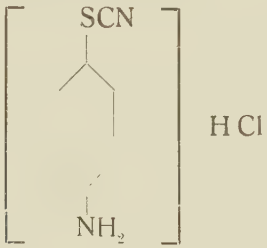
6. 2-Amino-1-Rhodan-5-phenol.



7. Azokörper von der Konstitution.



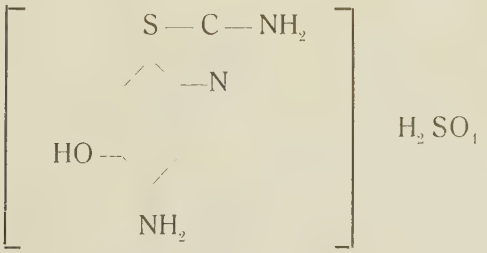
8. p-Rhodananilin-chlorhydrat.



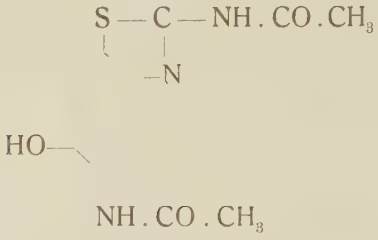
9. p-Rhodanacetanilid.

10. p-Azoxyrhodanbenzol.

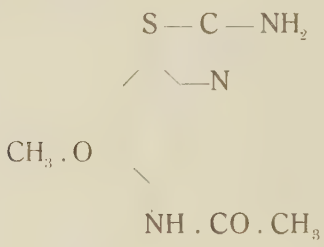
11. Sulfat des 4, μ-Diamino-5-oxy-benzothiazol (1,2).



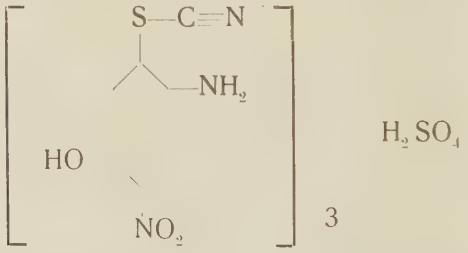
12. 4, μ-Diacetamino-5-oxy-benzothiazol (1,2).



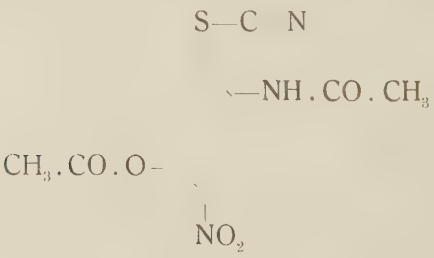
13. 4-Acetamino-5-Methoxy-μ-Aminobenzothiazol (1,2).



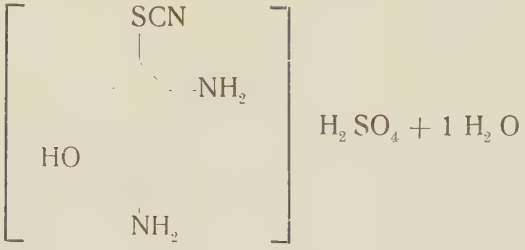
14. Sulfat des 2-Amino-4-Nitro-1-Rhodan-5-phenols.



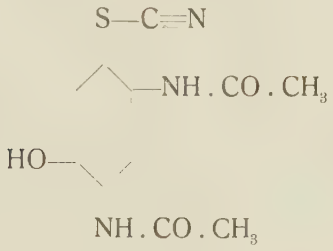
15. 2-Acetamino-4-Nitro-1-Rhodan-5-phenolacetet.



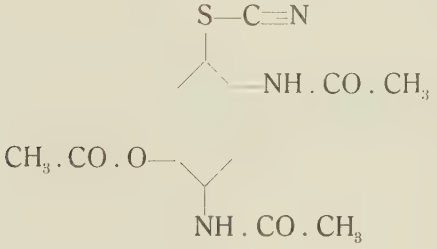
16. Sulfat des 2,4-Diamino-1-Rhodan-5-phenols.



17. 2,4-Diacetamino-1-Rhodan-5-phenol.



18. 2,4-Diacetamino-1-Rhodan-5-phenolacetat.



VITA

Ich, Theodor Beck, wurde geboren zu Basel am 15. Dez. 1883 als Sohn des Dr. med. Theodor Beck, prakt. Arzt von Basel und der Anna geb. Stoffel. Ich besuchte die hiesigen Primarklassen und trat nach zweijährigem Aufenthalt im Institut Schmid in Herisau (Kt. Appenzell) in die dritte Gymnasialklasse meiner Vaterstadt ein. Im Herbst 1902 verliess ich das Gymnasium mit dem Maturitätszeugnis und immatrikulierte mich an der Basler Universität in der medizinischen Fakultät. Im Herbst 1904 trat ich dann zur philosophischen Fakultät über und widmete mich dem Studium der Chemie; nach einem Semester verliess ich Basel, um meine Studien in London am Technical College Finsbury (City and Guilds of London Institute) fortzusetzen. Nachdem ich im Sommer 1908 die Prüfung zur Erreichung des Diplomes bestanden hatte, kehrte ich nach Basel zurück und arbeitete seit dem W-S. 1908/9 im hiesigen chemischen Universitätslaboratorium unter Leitung von Herrn Prof. Dr. F. Fichter an der vorliegenden Dissertation.

In Basel besuchte ich Vorlesungen und Praktika der Herren Prof. Dr. Corning, F. Fichter, A. Fischer, E. Hagenbach-Bischoff, A. Hagenbach, Kollmann, R. Metzner, R. Nietzki, H. Preiswerk, H. Rupe, C. Schmidt, G. Senn, und F. Zschokke; in London: J. Castell-Evans *F. I. C.*, W E Dalby *M. A.*, *B. Sc.*, C. R. Darling *Wh. Sc.*, *A. R. C. S. Dub.*, R. Meldola *F. R. S.*, *F. I. C.*, F. W. Streadfeild *F. I. C.* und Silvanus P. Thompson *D. Sc.*, *B. A.*, *F. R. S.*

Allen meinen hochverehrten Lehrern bin ich Dank schuldig, besonders aber Herrn Prof. Dr. F. Fichter, der mir mit Rat und Tat bei der Durchführung dieser Arbeit beigestanden ist.